

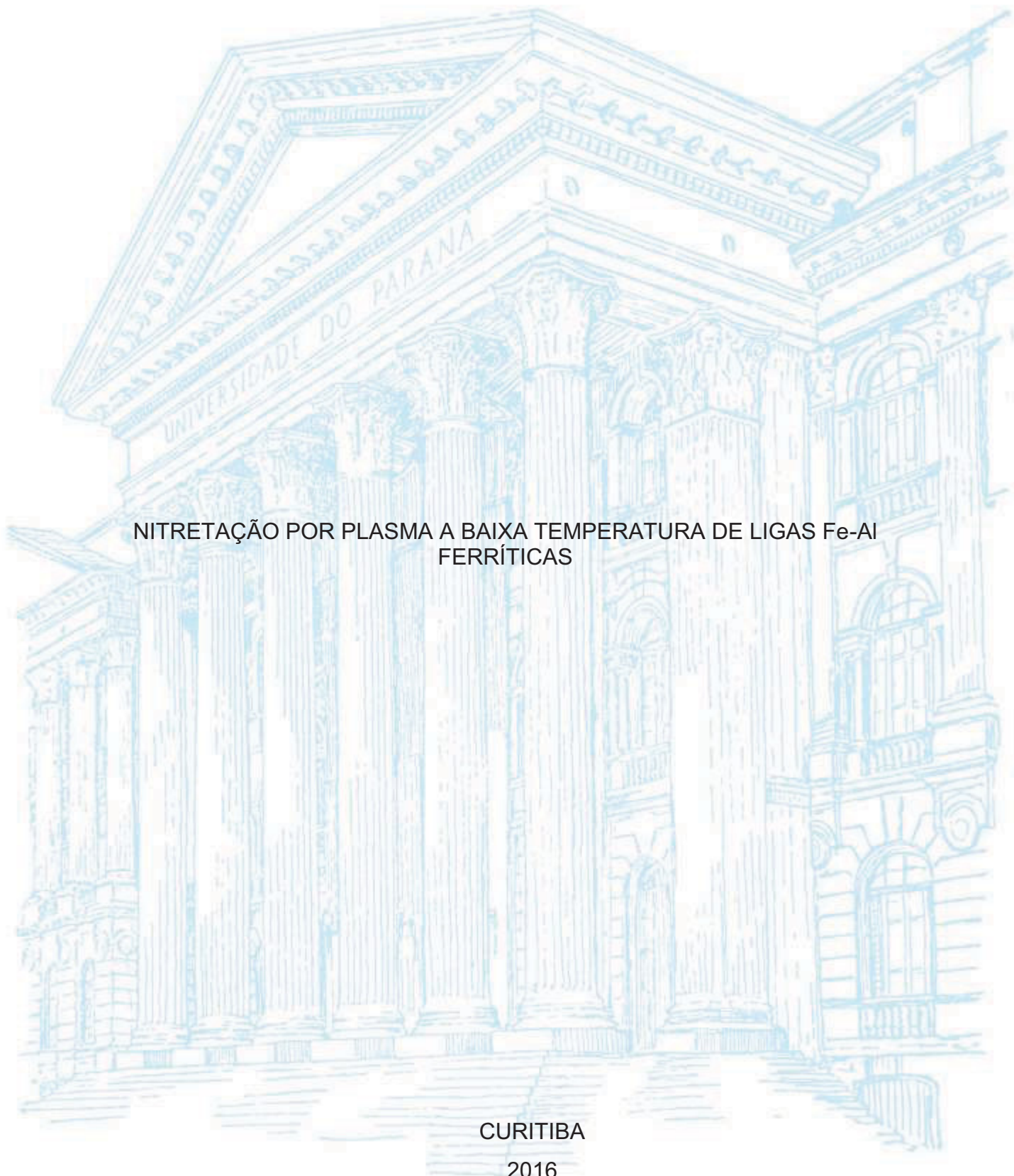
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

FERNANDO IRTO ZANETTI

NITRETAÇÃO POR PLASMA A BAIXA TEMPERATURA DE LIGAS Fe-Al
FERRÍTICAS

CURITIBA

2016



FERNANDO IRTO ZANETTI

NITRETAÇÃO POR PLASMA A BAIXA TEMPERATURA DE LIGAS Fe-Al
FERRÍTICAS

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção de título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Perito Cardoso
Coorientador: Prof. Dr. Silvio Francisco Brunatto

CURITIBA

2016

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

Z28n

Zanetti, Fernando Irto

Nitretação por plasma a baixa temperatura de ligas Fe-Al ferríticas
[Recurso eletrônico] / Fernando Irto Zanetti – Curitiba, 2016.

Dissertação (mestrado) – Programa Pós-graduação em Engenharia
Mecânica, Setor de Tecnologia na Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Perito Cardoso

Coorientador: Prof. Dr. Silvio Francisco Brunatto

1. Aço - corrosão. 2. Aço inoxidável. 3. Engenharia mecânica. I.
Universidade Federal do Paraná. II. Cardoso, Rodrigo Perito. III. Brunatto,
Silvio Francisco. IV. Título.

CDD 669.142

Bibliotecária: Vilma Machado CRB-9/1563


TERMO DE APROVAÇÃO

FERNANDO IRTO ZANETTI

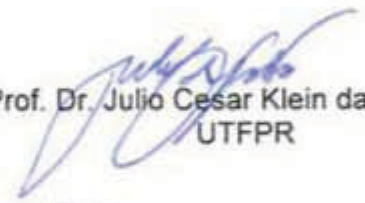
NITRETAÇÃO POR PLASMA A BAIXA TEMPERATURA DE LIGAS Fe-Al FERRÍTICAS

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica do Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná, na área de concentração Manufatura.

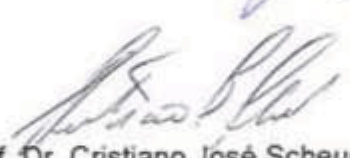
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Márcio Mafra
UTFPR



Prof. Dr. Julio Cesar Klein das Neves
UTFPR



Prof. Dr. Cristiano José Scheuer
UFSM

Curitiba, 26 de fevereiro de 2016.

AGRADECIMENTOS

Acho fundamental agradecer as pessoas que de forma direta ou indireta me ajudaram no desenvolvimento deste trabalho, certamente permitindo que eu alcançasse uma qualidade que eu não conseguiria sem ajuda dos mesmos.

Início agradecendo aos meus pais pela liberdade e educação que me foram oferecidas, certamente a confiança em mim para que eu pudesse tomar todas as decisões que me afetavam foi fundamental para o processo de inscrição no doutorado. Também não posso deixar de agradecer os demais membros da minha família por todo o amor e carinho.

Também acredito que é importante fazer menção ao meu orientador por toda a paciência e disponibilidade em me ajudar em todo esse trajeto, não somente no desenvolvimento da dissertação de mestrado como na iniciação científica, onde seu aconselhamento e dedicação aos alunos foi fundamental para a escolha desta carreira.

Aos colegas de laboratório que a todo momento me ajudaram, desde a iniciação científica e mesmo no mestrado e aqui preciso fazer um agradecimento especial à aluna de iniciação científica que me acompanhou em todo o processo de produção e preparação das amostras.

Aos técnicos que me auxiliaram, fosse na parte administrativa ou mesmo com a produção das amostras ou de dispositivos para que eu pudesse realizar os tratamentos termoquímicos da melhor forma possível.

Também quero muito agradecer as pessoas de outras instituições por todas as gentilezas, fosse discutindo os fenômenos aqui descritos ou me auxiliando com alguma caracterização sem nenhuma obrigação ou cobrança em troca. Tenham certeza que levarei esse comportamento adiante e sempre que possível auxiliarei também aqueles que precisarem de mim.

Mais uma vez, muito obrigado a todos, aqueles que eu citei e mesmo aqueles que eu deixei de citar, mas que devem saber o quanto foram importantes para mim.

RESUMO

A nitretação e cementação dos aços inoxidáveis, quando realizadas a baixa temperatura (condição de paraequilíbrio), proporciona um significativo aumento de dureza sem afetar negativamente a resistência a corrosão da superfície tratada. Dentre os diferentes tratamentos termoquímicos assistidos por plasma, a nitretação tem mostrado bons resultados, possibilitando melhoras nas propriedades dos aços inoxidáveis. Os tratamentos de nitretação em condições de paraequilíbrio dos aços inoxidáveis têm sido bastante estudados, porém, apesar do grande número de trabalhos publicados, alguns aspectos fundamentais destes tratamentos ainda precisam ser melhor compreendidos. Buscando contribuir neste aspecto, no presente trabalho estudou-se a nitretação em paraequilíbrio de ligas metálicas de Fe, contendo Al, um elemento formador de nitreto, em solução sólida. As ligas Fe-Al foram produzidas com composição, variando desde ferro puro até 10 % em peso de alumínio e, então, submetidas ao tratamento de nitretação. Todos tratamentos foram realizados utilizando uma mistura gasosa de 70% N₂ + 20% H₂ + 10% Ar com fluxo total de 200 cm³min⁻¹(CNTP). A pressão de tratamento e tensão de pico foram fixadas respectivamente em 3 Torr e 700 V. As temperaturas de tratamento estudadas foram de 250, 300, 350, 400 e 450 °C para um tempo de 4 horas. As amostras tratadas foram caracterizadas pelas técnicas: difração de raios X, microdureza e análise metalográfica utilizando microscopia ótica e eletrônica de varredura. Durante a análise microestrutural utilizando microscopia eletrônica de varredura, medidas elementares de composição química foram também realizadas utilizando microssondas do tipo EDS e WDS. Pela técnica de difração de raios X, identificou-se a formação de uma possível fase metaestável nanoprecipitada semelhante ao nitreto de alumínio cúbico, as medições por EDS e WDS, em conjunto com as medidas de DRX, sugerem a formação de uma fase do tipo (Fe, Al)_xN. Para algumas condições estudadas, obteve-se valores de dureza da ordem de 1500 HV_{0,025} e as micrografias revelaram duas morfologias bastante distintas para a camada tratada: uma na forma de agulhas e outra com crescimento plano, sendo a morfologia da camada relacionada ao teor de alumínio, orientação cristalina do substrato e temperatura de tratamento.

Palavras-chave: Nitretação por plasma; Paraequilíbrio; Ligas Fe-Al; Nitretos Metaestáveis

ABSTRACT

Nitriding and carburizing treatment of stainless steel, when carried at low temperature (paraequilibrium condition), lead to a hardness improvement without deteriorate the corrosion resistance of the treated surface. Among the plasma assisted thermochemical treatments, nitriding presented good results allowing to improve the stainless steels properties. Nitriding treatments of stainless steels under paraequilibrium conditions have been widely studied, however, despite of the large number of publications, some key aspects of these treatments need to be better understood. Aiming to advance in some of these aspects, the present work was focused on the study of paraequilibrium nitriding of Fe-Al alloys, being Al a strong nitride forming element. Fe-Al alloys were produced with composition ranging from pure iron up to 10 wt. % aluminum and then submitted to nitriding treatment. All the treatments were performed using a gas mixture composed of 70% N₂ + 20% H₂ + 10% Ar with total flowrate of 200 cm³min⁻¹ (STP). The treatment pressure and peak voltage were fixed at 3 Torr and 700 V, respectively. The studied treatment temperatures were 250, 300, 350, 400 and 450 °C for a fixed treatment time of 4 hours. The treated samples were characterized by the following techniques: X-ray diffraction (XRD), micro-hardness measurement and metallographic analysis using scanning electron microscopy and optical microscopy. Combined with the microstructural analysis by scanning electron microscopy, elemental chemical composition measurements were also performed using EDS and WDS type microprobes. The formation of a possible nanoprecipitated metastable phase, similar to cubic aluminum nitride, was identified by the X-ray diffraction. The EDS and WDS measurement composition, together with the XRD measurements, suggested a phase of the type (Fe, Al)_xN. For some studied conditions, hardness values of 1500 HV_{0.025} were obtained and the micrographs revealed two rather distinct morphologies for the treated layer: in the needles form (saw teeth) or flat growth, the morphology of the layer being related to the aluminum content, crystallographic orientation of the substrate and treatment temperature.

Keywords: Plasma Nitriding; Paraequilibrium; Fe-Al Alloys; Metastable Nitrides

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – DIAGRAMA DE FASES EM EQUILÍBRIO DO SISTEMA BINÁRIO Fe-N.	29
FIGURA 2 – DIAGRAMA DE FASES EM EQUILÍBRIO DO SISTEMA BINÁRIO Al-Fe.	30
FIGURA 3 – DIAGRAMA DE FASES EM EQUILÍBRIO DO SISTEMA BINÁRIO Al-N.	31
FIGURA 4 – POSSÍVEIS TIPOS DE INTERAÇÃO MeN.....	35
FIGURA 5 – EXEMPLOS DE TRATAMENTOS ONDE FORAM ENCONTRADAS AGULHAS.....	37
FIGURA 6 – DESENHO ESQUEMÁTICO DO REATOR DE PLASMA	44
FIGURA 7 – DESENHO ESQUEMÁTICO DO CICLO COMPLETO DOS TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS	46
FIGURA 8 – MICROGRAFIAS ÓPTICAS DAS AMOSTRAS DE FERRO PURO (0 wt % Al) NITRETADAS A TEMPERATURAS DE 250 °C E 450 °C POR 4 h.	47
FIGURA 9 – MICROGRAFIA POR MEV DA AMOSTRA DE FERRO PURO (0 wt % Al) NITRETADA A 450 °C POR 4 h.	48
FIGURA 10 – MICROGRAFIA ÓPTICA DA AMOSTRA COM 3 wt % Al NITRETADA POR PLASMA A 450 °C POR 4 h.....	49
FIGURA 11 – MICROGRAFIA POR MEV DA AMOSTRA COM 7 wt % Al, NITRETADA A 450 °C POR 4 h.....	50
FIGURA 12 – MICROGRAFIA POR MEV DA AMOSTRA COM 1 wt % Al NITRETADA A 450 °C POR 4 h.....	51
FIGURA 13 – MICROGRAFIA ÓPTICA DA AMOSTRA CONTENDO 7 wt % Al NITRETADA A 450 °C POR 4 h.....	52
FIGURA 14 – MICROGRAFIA POR MEV DA AMOSTRA COM 10 wt % Al NITRETADA A 450 °C POR 4 h.....	53
FIGURA 15 – AMOSTRA COM 10 wt % Al NITRETADA A 450 °C POR 4 h...	53
FIGURA 16 – AMOSTRA COM 5 wt % Al NITRETADA A 450 °C POR 4 h.....	54
FIGURA 17 – MORFOLOGIA DAS CAMADAS COM TEORES CRESCENTES DE ALUMÍNIO NITRETADAS A 450 °C POR 4 h	56

FIGURA 18 – MORFOLOGIA DAS CAMADAS COM TEORES CRESCENTES DE ALUMÍNIO NITRETADAS 400 °C POR 4 h.....	56
FIGURA 19 – MORFOLOGIA DAS CAMADAS COM TEORES CRESCENTES DE ALUMÍNIO NITRETADAS A 350 °C POR 4 h	56
FIGURA 20 – MORFOLOGIA DAS CAMADAS COM TEORES CRESCENTES DE ALUMÍNIO NITRETADAS A 300 °C POR 4 h	57
FIGURA 21 – MORFOLOGIA DAS CAMADAS COM TEORES CRESCENTES DE ALUMÍNIO NITRETADAS A 250 °C POR 4 h	57
FIGURA 22 – DUREZA DE SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS DE FERRO PURO (0 wt % Al) NITRETADAS POR 4 h A DIVERSAS TEMPERATURAS.....	58
FIGURA 23 – DUREZA DE SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS COM 10 wt % Al NITRETADAS POR 4 h A DIVERSAS TEMPERATURAS.....	59
FIGURA 24 – DUREZA DE SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS COM DIVERSOS TEORES NITRETADAS A 300 °C POR 4 h.....	60
FIGURA 25 – DUREZA DE SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS COM DIVERSOS TEORES NITRETADAS A 450 °C POR 4 h.....	61
FIGURA 26 – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS DE FERRO PURO (0 wt % Al) NITRETADAS A DIVERSAS TEMPERATURAS POR 4 h.	62
FIGURA 27 – INTENSIDADES RELATIVAS DOS PICOS REFERENTES AO Fe (110) E Fe ₂₋₃ N (101) DAS AMOSTRAS DE FERRO PURO (FIGURA 26)	64
FIGURA 28 – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS COM 1 wt % Al NITRETADAS A DIFERENTES TEMPERATURAS POR 4 h. ...	65
FIGURA 29 – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS NITRETADAS A 450 °C POR 4 h COM DIFERENTES TEORES DE ALUMÍNIO.	66
FIGURA 30 – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS COM 10 wt % Al NITRETADAS A DIFERENTES TEMPERATURAS POR 4 h. ...	68
FIGURA 31 – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS NITRETADAS A 250 °C POR 4 h COM DIFERENTES TEORES DE ALUMÍNIO.	69
FIGURA 32 – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS NITRETADAS A 400 °C POR 4 h COM DIFERENTES TEORES DE ALUMÍNIO.	70

FIGURA 33 – DETALHE DOS DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS NITRETADAS A 400 °C POR 4 h COM DIFERENTES TEORES DE ALUMÍNIO.....	71
FIGURA 34 – LOCAL DA MEDIÇÃO E EDS EM LINHA NA AMOSTRA DE FERRO PURO (0 wt % Al) NITRETADA A 450 °C POR 4 h.....	72
FIGURA 35 – LOCAL DA MEDIÇÃO DO EDS EM LINHA E CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO DAS AMOSTRAS COM 1 wt % Al NITRETADAS A A) 450 °C E B) 400 °C POR 4 h.	73
FIGURA 36 – PERFIS DE CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO NA CAMADA PARA AMOSTRAS COM DIVERSOS TEORES DE ALUMÍNIO NITRETADAS A 450 °C POR 4 h.	74
FIGURA 37 – LOCAIS DAS MEDIÇÕES DO EDS EM LINHA E CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO DA AMOSTRA COM 10 wt % Al NITRETADAS A 450 °C POR 4 h NA A) CAMADA NA FORMA DE AGULHAS E B) NA CAMADA COM CRESCIMENTO PLANAR.....	75
FIGURA 38 – LOCAL DA MEDIÇÃO NA CAMADA NA FORMA DE AGULHAS E PONTOS DE MEDIÇÃO DE WDS NA AMOSTRA COM 10 wt % Al NITRETADA A 450 °C POR 4 h.	77
FIGURA 39 – LOCAL DA MEDIÇÃO NA CAMADA HOMOGÊNEA E PONTOS DE MEDIÇÃO DE WDS NA AMOSTRA COM 10 wt % Al NITRETADA A 450 °C POR 4 h.	78
FIGURA 40 – DESENHO ESQUEMÁTICO DO MOLDE DURANTE A DEPOSIÇÃO/ FABRICAÇÃO DAS LIGAS.....	89
FIGURA 41 – DESENHO ESQUEMÁTICO DOS CORTES DAS AMOSTRAS A PARTIR DO CORDÃO.....	89
FIGURA 42 – MICROGRAFIA ÓPTICA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DA AMOSTRA DE a) FERRO PURO (0 wt % Al) E b) COM 10 wt % Al, AMBAS APÓS HOMOGENEIZAÇÃO.	91
FIGURA 43 – MICROGRAFIA ÓPTICA DA SEÇÃO LONGITUDINAL DA AMOSTRA DE a) FERRO PURO (0 wt % Al) E b) COM 10 wt % Al, AMBAS APÓS HOMOGENEIZAÇÃO.	92

FIGURA 44 – DUREZA DE SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS APÓS A HOMOGENEIZAÇÃO.	93
FIGURA 45 – TEOR DE ALUMÍNIO MEDIDO NA FLUORESCÊNCIA.	94
FIGURA 46 – DIFRATOGRAMAS DA AMOSTRA COM 10 wt % DE ALUMÍNIO EM SOLUÇÃO SÓLIDA APÓS HOMOGENEIZAÇÃO E, REALIZADO NO MESMO EQUIPAMENTO E CONDIÇÕES, DE FERRO EM PÓ.	96
FIGURA 47 – DIFRATOGRAMAS DE AMOSTRAS COM DIVERSOS TEORES DE ALUMÍNIO EM SOLUÇÃO SÓLIDA.	97
FIGURA 48 – DESENVOLVIMENTO DA DUREZA DE SUPERFÍCIE DE ACORDO COM A VARIAÇÃO DO TEOR DE ALUMÍNIO.	98
FIGURA 49 – DESENVOLVIMENTO DA DUREZA DE SUPERFÍCIE DE ACORDO COM A VARIAÇÃO DA TEMPERATURA	99
FIGURA 50 – DESENVOLVIMENTO DAS FASES DE ACORDO COM A VARIAÇÃO DO TEOR DE ALUMÍNIO.	100
FIGURA 51 – DESENVOLVIMENTO DAS FASES DE ACORDO COM A VARIAÇÃO DA TEMPERATURA.	101

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – PARÂMETRO DE REDE (\AA) DA FASE $(\text{Fe,Al})_x\text{N}$, MEDIDA NO PLANO (220)	67
TABELA 2 – TAMANHO DE CRISTALITO, EM nm, ESTIMADO PELA LARGURA DO PICO REFERENTE AO PLANO (220) DO $(\text{Fe,Al})_x\text{N}$ EM FUNÇÃO DOS PARÂMETROS DE TRATAMENTO	72
TABELA 3 – VALORES ESTATÍSTICOS DAS MEDIÇÕES DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X	95
TABELA 4 – PARÂMETROS DE REDE EM FUNÇÃO DO TEOR DE ALUMÍNIO NA AMOSTRA	97

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

EDS - *Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy* (Espectroscopia por Dispersão de Energia de raios x)

WDS - *Wavelength-Dispersive Spectroscopy* (Espectroscopia por Dispersão de comprimento de onda)

BSE - *Backscattered Electrons Detector* (Sensor de Elétrons Retroespalhados)

HV - Valor de Dureza Vickers medido;

CFC - Estrutura Cúbica de Face Centrada

CCC - Cúbica de Corpo Centrado

TCC - Tetragonal de Corpo Centrado

CAMI - *Coated Abrasives Manufactures Institute*

ICDD - International Center for Diffraction Data

at % - Atomic Percent (Porcentagem Atômica)

wt % - Weight Percent (Porcentagem de Peso)

PTA - Plasma Transferred Arc

γ' - Nitreto de Ferro Fe₄N

ϵ - Nitretos de Ferro Fe₂₋₃N

α - Ferrita (Estrutura Cúbica de Corpo Centrado)

β - Largura completa do pico a meia altura (radianos)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	APRESENTAÇÃO	17
1.2	JUSTIFICATIVAS	19
1.3	OBJETIVOS DA PESQUISA	21
1.3.1	Objetivo Geral.....	21
1.3.2	Objetivos Específicos	21
1.4	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	21
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
2.1	AÇOS	23
2.2	MECANISMOS DE ENDURECIMENTO	23
2.2.1	Solução Sólida.....	24
2.2.2	Precipitação de Segunda Fase.....	26
2.2.3	Supersaturação	26
2.3	DIAGRAMAS DE FASE BINÁRIOS DE INTERESSE NESTE ESTUDO	28
2.3.1	Sistema Fe-N.....	28
2.3.2	Sistema Fe-Al	30
2.3.3	Sistema Al-N.....	31
2.3.3.1	AlN Cúbico	32
2.4	TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS ASSISTIDOS POR PLAMA .	33
2.5	NITRETAÇÃO DE FERRO E SUAS LIGAS CONTENDO Cr, Ti, Mo ou Al	34
3	MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1	OBTENÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	38
3.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	38

3.2.1	Análise Metalográfica	38
3.2.2	Dureza de Superfície	40
3.2.3	Fluorescência de raios X	41
3.2.4	Difração de raios X	41
3.2.5	Composição Química Localizada	43
3.3	TRATAMENTO DE NITRETAÇÃO	43
3.3.1	Aparato Experimental	43
3.3.2	Procedimento Experimental	45
4	RESULTADOS E DISCUSÃO	47
4.1	METALOGRAFIA	47
4.2	DUREZA DAS SUPERFÍCIES NITRETADAS	58
4.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	61
4.4	EDS e WDS	72
5	CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS ..	80
5.1	CONCLUSÃO	80
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	81
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83
	APÊNDICES	88
	APÊNDICE 1 – PREPARAÇÃO DAS LIGAS EXPERIMENTAIS	88
A.1.1	PREPARAÇÃO DOS PÓS	88
A.1.2	DEPOSIÇÃO POR PTA	88
A.1.3	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS A PARTIR DAS BARRAS DEPOSITADAS	89
A.1.4	VALIDAÇÃO DAS AMOSTRAS	90
A.1.4.1	Metalografia	90
A.1.4.1.1	Análise da Seção Transversal	90
A.1.4.1.2	Análise da Seção Longitudinal	91

A.1.4.2	Medidas de Dureza	92
A.1.4.3	Fluorescência de Raios X.....	93
A.1.4.5	Difração de Raios X.....	95
APÊNDICE 2 – COMPILADO DE RESULTADOS DE DUREZA DE SUPERFÍCIE E DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....		98

1 INTRODUÇÃO

A introdução tem por objetivo apresentar os elementos motivadores deste trabalho no que tange o desenvolvimento dos tratamentos termoquímicos de nitretação por plasma a baixa temperatura de ligas contendo elementos formadores de nitreto e dentro deste contexto a justificativa para a execução desta pesquisa com os objetivos que busca-se atingir.

1.1 APRESENTAÇÃO

Corriqueiramente o desempenho de um componente é diretamente relacionado as características da superfície do material utilizado na fabricação do mesmo, tais características são determinantes quando o componente está sujeito a condições que envolvam, por exemplo, fadiga, desgaste ou corrosão.

Com o objetivo de melhorar as características de superfície do material, diversos métodos, como tratamentos térmicos e termoquímicos, têm sido desenvolvidos no decorrer dos anos. Pode-se citar como exemplo a têmpera superficial, a nitretação e a cementação, entretanto, alguns materiais ainda apresentam certas restrições a tais tratamentos. Neste sentido, pode-se citar o caso dos aços inoxidáveis austeníticos que apresentam estrutura austenítica na temperatura ambiente, o que não possibilita a formação de martensita por têmpera. Assim, os tratamentos de nitretação e cementação são alternativas para promover o endurecimento de superfície destas ligas.

No entanto, caso tais processos sejam aplicados a temperaturas suficientemente altas, tipicamente maiores de 450 °C para a nitretação (CHRISTIANSEN; SOMERS, 2005) e 500 °C para a cementação (SUN; LI; BELL, 1999), ocorre a sensitização da superfície tratada do aço inoxidável devido a precipitação de nitretos/carbonetos de Cr, com redução local do teor de Cr em solução sólida, fenômeno conhecido como sensitização, levando ao decréscimo acentuado na sua resistência a corrosão (YAKININA; MESHCHERINOVA, 1973)

Para contornar tal problema, dentre as técnicas disponíveis estão os tratamentos termoquímicos assistidos por plasma, que permitem alcançar resultados satisfatórios quanto as propriedades mecânicas da superfície tratada mesmo quando realizado a temperaturas relativamente baixas. Isso é possível através da difusão dos átomos intersticiais, carbono e/ou nitrogênio, sem promover sensitização da superfície

tratada. Além das vantagens técnicas, os tratamentos termoquímicos assistidos por plasma apresentam diversas vantagens econômicas e ambientais por utilizar gases não poluentes, ou pouco poluentes, e por consumirem menos gases e energia que os outros processos, usualmente aplicados para o mesmo fim.

Ao realizar o tratamento termoquímico a baixa temperatura a mobilidade de elementos substitucionais fica bastante restrita (difusão desprezível), impedindo a precipitação de algumas fases e tornando possível a ocorrência de novas fases metaestáveis, já reportadas na literatura. No caso dos aços inoxidáveis temos por exemplo a martensita expandida (KIM et al., 2003) e austenita expandida (ZHANG; BELL, 1985) (esta última também conhecida como fase “S”), que são soluções sólidas supersaturadas de carbono e/ou nitrogênio.

A fase “S” pode ser explicada como sendo a célula cúbica de face centrada, com seu parâmetro de rede expandido devido a supersaturação em carbono e/ou nitrogênio, localizados nos interstícios octaédricos. Assim esta expansão é igual em todas as direções.

O estudo destas fases tem se intensificado nos últimos anos, principalmente pelo fato da austenita expandida apresentar durezas superiores a martensita, mantendo certo grau de ductilidade característica (DONG, 2013). Outra característica marcante das fases expandidas formadas por tratamentos termoquímicos assistidos por plasma a baixa temperatura é a indução de tensões residuais compressivas na superfície do componente devido à expansão em volume da superfície tratada, chegando a conter 12 at % para o carbono (MICHAL et al., 2006) e 38 at % para o nitrogênio (CHRISTIANSEN; SOMERS, 2006). Desta forma, componentes tratados por estas técnicas apresentam desempenho em fadiga bastante superior aos componentes tratados de forma semelhante em temperaturas mais elevadas (AGARWAL et al, 2007).

Um dos fatores para obtenção da austenita/martensita expandida é a presença de elementos formadores de nitretos e/ou carbonetos (TSUJIKAWA et al., 2008) que possuem grande afinidade por N e C, respectivamente, aumentando desta forma a solubilidade de tais elementos na matriz (DALTON, 2014). No caso dos aços inoxidáveis, o cromo (elemento essencial nesta classe de aços) desempenha esse papel. Apesar do grande número de trabalhos publicados sobre nitretação/cementação de aços inoxidáveis a baixa temperatura, muitos aspectos

relacionados a formação e a estrutura das fases metaestáveis formadas ainda precisam ser entendidos com mais profundidade para avanço desta tecnologia.

Neste contexto, esse trabalho visa contribuir para o entendimento do efeito dos elementos de ligas formadores de nitretos na formação de fases metaestáveis, atribuídas a condição de paraequilíbrio (HEUER et al., 2010), utilizando "ligas modelo", visando a compreensão de aspectos fundamentais da nitretação a baixa temperatura e, com ajuda da melhor compreensão do processo, buscar novas aplicações potenciais desta tecnologia.

1.2 JUSTIFICATIVAS

O desenvolvimento de novos materiais, ou aperfeiçoamento das propriedades dos materiais já existentes, é essencial para a continuidade do progresso e superação de algumas barreiras tecnológicas, por isso, muito tem-se estudado e investido na engenharia de materiais (QU; MICHAL; HEUER, 2014)

Uma das vertentes de novos materiais são os materiais metaestáveis. Tais materiais caracterizam-se por possuir propriedades únicas, o que os tornam muitas vezes candidatos para aplicações muito específicas (CZERWIEC; RENEVIER; MICHEL, 2000), e atualmente não é possível imaginar o mundo moderno sem tais materiais para solução de problemas específicos de engenharia.

No que tange aos problemas de desgaste, existe um número bastante expressivo de soluções. Até o momento, para tratamentos de superfície de aços inoxidáveis, a que apresenta maior potencial para desenvolvimento é a utilização das fases expandidas obtidas por tratamentos termoquímicos a baixa temperatura (BLAWERT et al., 2001). Adicionalmente, superfícies tratadas apresentando tais fases apresentam-se também como bastante eficientes quando aplicadas a situações de cavitação (ALLENSTEIN et al., 2014) e fadiga.

Dois fatores são de fundamental importância para a ocorrência das fases expandidas, suprimindo-se a ocorrência da precipitação da segunda fase:

i) baixa temperatura de tratamento, para que ocorra mobilidade razoável dos elementos intersticiais (normalmente carbono e/ou nitrogênio) enquanto os elementos substitucionais se mantêm praticamente imóveis e;

ii) presença de elementos formadores de carbonetos e/ou nitretos na liga com o objetivo de aumentar a solubilidade dos elementos intersticiais (DALTON, 2014). Este de especial interesse neste trabalho.

Diversos trabalhos já abordaram os efeitos dos parâmetros de tratamento tempo e temperatura na formação da fase expandida durante o tratamento a baixa temperatura de aços inoxidáveis (SCHEUER et al, 2012b; 2012c), todavia ainda há muito a ser compreendido no que tange a importância dos elementos formadores de nitretos e/ou carbonetos nos resultados obtidos. Este entendimento, além de contribuir para o conhecimento dos tratamentos a baixa temperatura dos aços inoxidáveis, pode também contribuir para o desenvolvimento de novas ligas e/ou processos com possibilidade de formação de fases metaestáveis com propriedades semelhantes as encontradas nos aços inoxidáveis.

Diversos trabalhos têm sido realizados no âmbito de aplicabilidade (OU et al., 2011) e propriedades (SOUZA et al, 2009) dos tratamentos que geram fases expandidas dos aços inoxidáveis austeníticos (MENTHE; RIE, 1999) e martensíticos (KIM et al., 2003). Todavia pouca atenção tem sido consagrada aos efeitos dos elementos de liga em outros tipos de materiais com possibilidade, ao menos com base no que se conhece atualmente, de formação da fase austenita/martensita expandida ou outras fases metaestáveis. Um dos elementos com forte potencial para formação de nitretos, e diante do exposto permitir a supersaturação da rede em nitrogênio, é o alumínio, formando AlN (nitreto de alumínio), sendo este o elemento escolhido para o presente estudo. Estudos focados na nitretação de ligas de Fe-Al (PODGURSKI; KNETCHEL, 1969) e precipitação do nitreto de alumínio (DARKEN; SMITH; FILE, 1951; STEENAERT et al., 1995) já foram realizados, todavia sempre em condições que descaracterizavam o paraequilíbrio.

Assim, verificando-se uma grande lacuna a ser preenchida na compreensão do papel dos elementos formadores de carbonetos e nitretos em tratamentos termoquímicos a baixa temperatura e este trabalho busca contribuir para o entendimento do papel do Alumínio na resposta do material ao tratamento da superfície tratada, especialmente em condições de paraequilíbrio.

1.3 OBJETIVOS DA PESQUISA

1.3.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é contribuir para o entendimento do processo de nitretação a baixa temperatura de ligas Fe-Al ferríticas (solução sólida de Alumínio no Ferro), em situação de paraequilíbrio, buscando similaridades e diferenças do processo de nitretação das ligas Fe-Al com o publicado para aços inoxidáveis.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Realizar uma revisão bibliográfica para verificar resultados em pesquisas semelhantes e compreender a física dos fenômenos envolvidos;
- Produzir ligas de ferro com alumínio em solução sólida em diferentes proporções;
- Realizar os tratamentos de nitretação a baixa temperatura para diferentes temperaturas;
- Realizar a caracterização das amostras tratadas para estudar influência do teor de Al e da temperatura de tratamento na microestrutura, morfologia e dureza das amostras tratadas, buscando verificar se o tratamento realmente ocorreu em condição de paraequilíbrio.

1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Este estudo foi realizado de forma a abordar o tema de maneira didática, buscando explicar a fundamentação teórica, a abordagem aplicada e os resultados obtidos, para tanto este documento apresenta-se dividido em seções que estão dispostas da seguinte forma:

Na seção 1 foi feita a introdução ao tema e apresentado as características de tratamentos termoquímicos em paraequilíbrio. Ademais são apresentadas as características e propriedades obtidas através dos tratamentos a baixa temperatura, dentre elas destacam-se as fases metaestáveis e supersaturadas. Tendo por base tais peculiaridades, o leitor é apresentado as indagações que levaram a definição dos objetivos deste estudo, que serão abordadas nesta dissertação.

Na seção 2 são introduzidos os conceitos necessários a compressão dos fenômenos aqui estudados de forma a abordar as características da liga modelo utilizada neste estudo e características do tratamento termoquímico utilizado.

Na seção 3 são apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas e a metodologia experimental empregada, esta seção é de grande importância, pois tem por objetivo tornar claro não só a potencialidade de cada resultado obtido por diferentes técnicas, mas também suas limitações.

Na seção 4 realiza-se a apresentação e discussão dos resultados obtidos, bem como sua comparação com demais autores no intuito de validar os ensaios e fundamentar as hipóteses aqui propostas para explicar os resultados obtidos.

Finalmente, na seção 5 são apresentadas as conclusões deste estudo e, baseado no conhecimento adquirido neste trabalho, sugestões para trabalhos futuros que podem contribuir para o avanço do tema proposto.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta seção serão apresentados alguns tópicos fundamentais para o embasamento do estudo e para que a discussão dos resultados possa focar na discussão dos fenômenos observados, não sendo necessária a recorrente apresentação de informações já bastante fundamentadas e discutidas pela literatura.

2.1 AÇOS

Mesmo com os avanços alcançados nos campos dos materiais cerâmicos, poliméricos e compósitos, os materiais metálicos ainda representam uma parte importante no mercado de produtos industrializados devido à grande versatilidade de propriedades aliada ao baixo custo de produção, características estas que são especialmente interessantes nas ligas ferrosas.

As ligas ferrosas apresentam-se como principal alternativa em qualquer projeto devido à grande gama de propriedades que podem ser obtidas, adaptando a liga e suas propriedades de acordo com a necessidade do projeto, isto deve-se muitas das vezes a adição de elementos de ligas e/ou a aplicação de tratamentos térmicos. Corriqueiramente a propriedade desejada é a resistência mecânica (elevada tensão de escoamento) aliada a uma tenacidade satisfatória. Para atingir tal objetivo geralmente utilizam-se estratégias de endurecimento, modificando as propriedades do material.

2.2 MECANISMOS DE ENDURECIMENTO

A resistência mecânica de um material metálico cristalino, característica das ligas ferrosas, deve-se essencialmente a restrição da movimentação de discordâncias. Assim, mecanismos de endurecimento são os mecanismos pelo qual pode-se restringir o movimento das discordâncias e, desta forma, aumentar a resistência mecânica e, conseqüentemente, a dureza do material, o que geralmente resulta na redução de tenacidade. Para isto, pode-se agir com base em 4 mecanismos básicos:

- **ENCRUAMENTO**: Consiste no endurecimento devido ao aumento da densidade de discordâncias de tal forma que a interação repulsiva entre elas passa a dificultar seu movimento.

- REFINO DE GRÃO: O aumento na resistência mecânica devido ao refino de grão deve-se a dificuldade da discordância alterar a direção de movimentação e a maior distância entre planos atômicos na região do contorno.
- SOLUÇÃO SÓLIDA: Pode ser de dois tipos, substitucional ou intersticial, considerando-se que os átomos de soluto podem ser encontrados em duas posições diferentes na rede cristalina de um solvente. A solução é substitucional quando o átomo do soluto tem tamanho semelhante ao solvente, ocupando uma posição na rede cristalina, ou intersticial, quando o átomo do soluto tem raio atômico muito menor que o solvente, ocupando então espaços vazios dentro da rede cristalina, conhecidos como interstícios. Qualquer que seja a posição ocupada pelo soluto, localmente serão criadas tensões na rede que vão interagir com as discordâncias dificultando seu movimento.
- PRECIPITAÇÃO DE SEGUNDA FASE: A precipitação da segunda fase ocorre quando o limite de solubilidade é ultrapassado e vence-se a barreira energética para nucleação de uma nova fase. As propriedades finais do material são função de diversas características da segunda fase como: natureza da segunda fase, coerência ou não com a matriz, estrutura cristalina, tamanho, forma e distribuição (PORTER; EASTERLING, 1992). Pode atuar de forma semelhante ao contorno de grão, como um obstáculo, geralmente intransponível a movimentação da discordância, ou ainda devido a formação de regiões com tensões na rede (principalmente para precipitados coerentes), de maneira análoga a solução sólida.

Dos mecanismos abordados destacam-se, no contexto do presente trabalho, o endurecimento por Precipitação de Segunda Fase e por Solução Sólida, dada a possibilidade de controle de ambos através da composição química do material, que é alterada ao longo de um tratamento termoquímico.

2.2.1 Solução Sólida

O espaço "vazio" total da célula unitária, com um modelo de esferas rígidas, pode ser relacionada ao fator de empacotamento, que é a razão do volume ocupado pelos átomos na célula unitária pelo volume total da célula. Desta forma, a célula unitária cúbica de corpo centrado (CCC) tem mais espaços vazios, com fator de

empacotamento de 0,68, do que a cúbica de face centrada (CFC), com fator de empacotamento com 0,74.

Quando os átomos dos solutos são significativamente menores que os do solvente (que formam a rede cristalina) eles ocupam estes espaços vazios conhecidos como interstícios que, nas células cúbicas, podem ser definidos como interstícios octaédricos ou tetraédricos de acordo com sua posição em relação aos átomos da rede do solvente. O interstício octaédrico da estrutura CFC é quase 3 vezes maior do que o mesmo na estrutura CCC (HUME-ROTHERY, 1968), o que explica que, apesar do fator de empacotamento maior, a solubilidade máxima do carbono e nitrogênio no ferro seja aproximadamente 100 vezes maior na fase CFC que na CCC. Os átomos que geralmente ocupam sítios intersticiais em ligas metálicas são: nitrogênio, hidrogênio, oxigênio, carbono, e em alguns casos, o boro (GUO; KELLY, 2003). Este trabalho está interessado na formação de soluções sólida intersticiais, possivelmente metaestáveis, com nitrogênio (intersticial) em ligas Fe-Al ferríticas (estrutura CCC que funcionará de solvente para o N).

A solubilidade de um elemento em outro é dependente principalmente das suas características físico-químicas, mas mesmo satisfazendo tais condições algumas ligas em determinados momentos atingem seu limite de solubilidade, ou seja, a partir de uma dada concentração ocorre a formação de uma nova fase para minimizar a energia livre do sistema.

De acordo com Hume-Rothery (1968), para que ocorra solubilidade significativa, os átomos de solutos devem obedecer a algumas regras, são elas:

- Tamanho atômico: a solução sólida substitucional é razoável quando a diferença entre raios atômicos do soluto e do solvente não é superior a 15%, ou a mesma criará elevada distorção na rede cristalina, o que aumenta muito a energia livre do sistema diminuindo desta forma a solubilidade.
- Estrutura cristalina: estruturas cristalinas iguais entre os metais (soluto e solvente) são favoráveis a solubilidade.
- Eletronegatividade: quanto mais próximos os valores de eletronegatividade dos átomos, maior é sua tendência de formar uma solução sólida, se houverem elementos com eletronegatividade muito diferente há a tendência da formação de fases intermetálicas ou cerâmicas.

- Valência: para ocorrer extensa solubilidade a valência dos materiais não deve diferir mais do que uma unidade.

2.2.2 Precipitação de Segunda Fase

A precipitação da segunda fase ocorre, em equilíbrio, quando o limite de solubilidade do soluto é atingido no solvente ou então devido a presença de um elemento, que devido a sua maior entalpia de formação aliada a uma pequena barreira de nucleação, tende a precipitar de forma a reduzir a energia livre do sistema.

No primeiro caso podemos citar a precipitação da cementita (Fe_3C) que ocorre durante o resfriamento do aço devido a redução da solubilidade do carbono no ferro. No segundo caso, podemos citar os aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação (PH), que buscam com a adição de elementos promover a precipitação de segunda fase durante o envelhecimento da liga.

Ademais, os precipitados podem interagir de diversas formas com a matriz. De importância primordial nas ligas de alumínio, temos: os precipitados coerentes, quando o precipitado apresenta continuidade com a estrutura cristalina do substrato; semi-coerentes, quando o precipitado ainda apresenta algum grau de continuidade com o substrato; e, incoerentes, quando há interrupção entre os planos do precipitado com a matriz. Diferentes propriedades podem ser obtidas de acordo com o nível de coerência que o precipitado tem com a matriz, fazendo com que a mesma composição leve a propriedades e características bastante distintas dependendo do tratamento térmico.

Outra característica que tem papel relevante nas propriedades das ligas endurecíveis por precipitação é o formato e distribuição dos precipitados, por exemplo, os ferros fundidos cinzentos têm sua tensão de escoamento, em tração, afetada negativamente justamente devido aos precipitados de grafita na forma de flocos que atuam como concentradores de tensão.

2.2.3 Supersaturação

Eventualmente pode-se evitar que ocorra a precipitação das segundas fases nas ligas levando ao fenômeno conhecido como supersaturação. Podemos definir a supersaturação como a condição metaestável em que há mais soluto dissolvido na solução do que a mesma poderia dissolver em equilíbrio. Um exemplo bastante típico de supersaturação na metalurgia é a transformação martensítica. Alguns autores

descrevem a martensita como "solução sólida supersaturada de carbono no ferro alfa" (CHIAVERINI, 1986), o que a leva a ter um de seus parâmetros de rede distorcido, resultante de um movimento de átomos em planos específicos da austenita, dando origem a estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC). Esta supersaturação é obtida através do resfriamento rápido, não dando tempo suficiente para que o carbono precipite na forma de cementita (Fe_3C) através do mecanismo citado na seção anterior.

Outra maneira de atingir o estado de supersaturação e de interesse tecnológico, é através de tratamentos termoquímicos a baixa temperatura (ZHANG; BELL, 1985) de ligas que contenham elementos formadores de nitretos ou carbonetos. Isto é possível devido a diferença nos coeficientes de difusão dos elementos substitucionais e dos intersticiais, fazendo com que os átomos menores, que difundem pelos interstícios (como nitrogênio e carbono), tenham mobilidade razoável a baixa temperatura permitindo o enriquecimento do substrato por estes elementos. Todavia, os elementos maiores, que difundem por vacâncias, têm sua difusividade restrita e não se movem de forma significativa dentro da matriz, fazendo com que não ocorra a precipitação de compostos ricos nestes elementos. Novamente podemos citar o caso dos aços inoxidáveis que, quando cementados/nitretados a alta temperatura, precipitam carbonetos ou nitretos de cromo. Contudo, no caso da cementação, quando os tratamentos ocorrem em temperaturas abaixo de 400 °C por tempos não superiores a 48 h (caso dos aços inoxidáveis martensíticos que são mais sensíveis a este fenômeno) não há mobilidade significativa do Cr nem precipitação de compostos ricos em cromo e consequentemente não há degradação da resistência a corrosão (SCHEUER, 2015). Para nitretação de aços inoxidáveis austeníticos (quando há níquel em solução sólida para estabilizar a austenita) a difusão e supersaturação do substrato origina a austenita expandida (fase S) (BLAWERT et al., 2001).

As fases expandidas consistem em fases que após tratamento de nitretação ou cementação a baixa temperatura tem seu limite de solubilidade significativamente extrapolado, levando a intensa modificação no parâmetro de rede através da adição do nitrogênio/carbono, gerando tensões residuais compressivas na superfície. Esta fase apresenta forte interesse tecnológico devido as suas propriedades de elevada dureza, melhorando significativamente seu desempenho em desgaste por cavitação

(ALLENSTEIN et al., 2014) em fadiga (AGARWAL et al., 2007) sem degradar a resistência a corrosão da superfície tratada (ZHANG; BELL, 1985).

É importante lembrar que neste trabalho busca-se a supersaturação do material através do tratamento termoquímico a baixa temperatura da liga com elemento formador de nitretos (liga de interesse Fe-Al). Como já exposto anteriormente, a temperatura de tratamento deve ser suficiente para dar mobilidade significativa aos átomos intersticiais e não aos elementos substitucionais, de tal forma que, para os tempos e temperaturas de tratamentos utilizados, os elementos substitucionais formadores de nitreto, neste trabalho o Al, não difundam o suficiente para nuclear e precipitar como segunda fase rica neste elemento, como por exemplo AlN. Como será apresentado a frente, e que não foi previsto no projeto inicial deste trabalho, caso a formação de um nitreto em paraequilíbrio coerente com a matriz seja possível, como a barreira energética para nucleação neste caso é baixa, o nível de supersaturação possível é reduzido de maneira considerável, podendo ser desprezível em alguns casos.

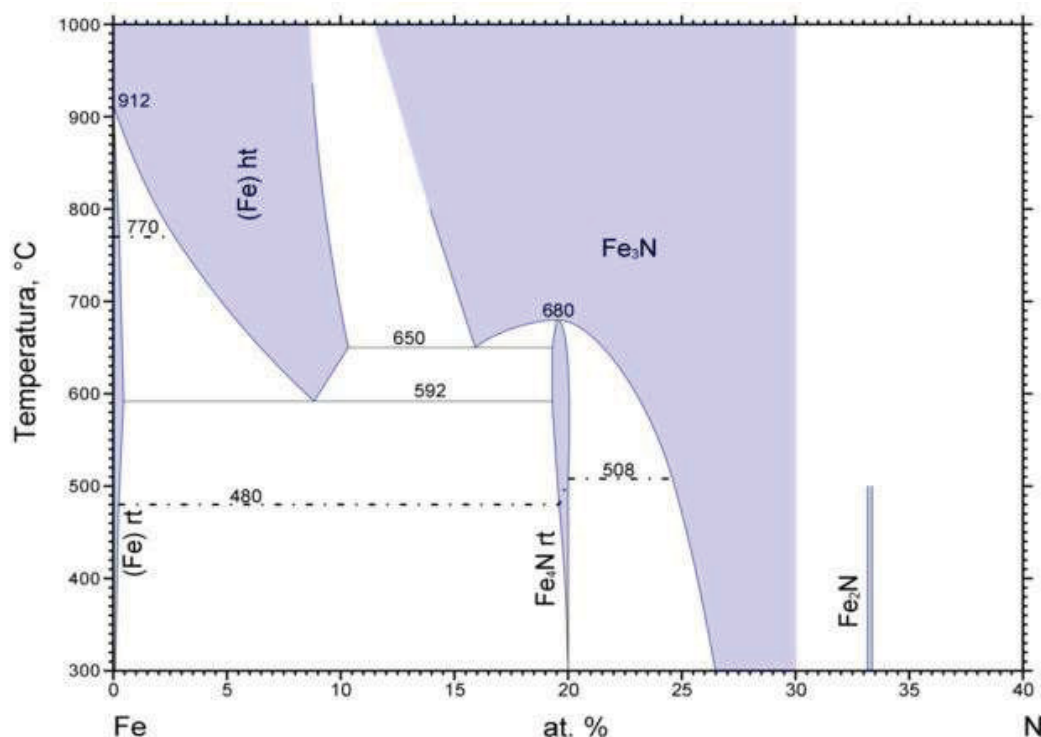
2.3 DIAGRAMAS DE FASE BINÁRIOS DE INTERESSE NESTE ESTUDO

Apesar de tratarem-se de diagramas de equilíbrio em que o material é resfriado a partir de altas temperaturas de forma lenta, tornando possível a movimentação dos elementos de liga e permitindo a formação das fases que minimizem a energia do sistema, os diagramas dos sistemas binários podem nos fornecer informações importantes referentes as fases que podem se formar durante o tratamento e suas características.

2.3.1 Sistema Fe-N

Como pode ser observado na FIGURA 1 o nitrogênio é um elemento gamagêneo e tende a estabilizar a estrutura cúbica de face centrada do ferro (austenita), fazendo com que a fase gama seja encontrada em temperaturas tão baixas quanto 592 °C. Outra característica bastante distinta é que, devido seu pequeno raio atômico, o nitrogênio está dissolvido na forma intersticial no ferro, porém Para temperatura ambiente a solubilidade do nitrogênio no ferro é praticamente nula, dando origem a fases ricas em nitrogênio, no caso os nitretos Fe₄N e Fe₂₋₃N.

FIGURA 1 – DIAGRAMA DE FASES EM EQUILÍBRIO DO SISTEMA BINÁRIO Fe-N.



FONTE: Adaptado de WRIEDT; GOKCEN; NAFZIGER, 1990

NOTA: Figura apresentado o diagrama de fases com as fases geralmente encontradas nos tratamentos de nitretação dos aços.

Segundo O'Brien (1991) o Nitreto de Ferro Fe₄N (γ') apresenta propriedades interessantes de resistência ao desgaste devido a sua dureza maior em relação ao ferro e apresenta tenacidade satisfatória, fazendo com que estas propriedades tornem este nitreto de interesse em aplicações sujeitas a impacto

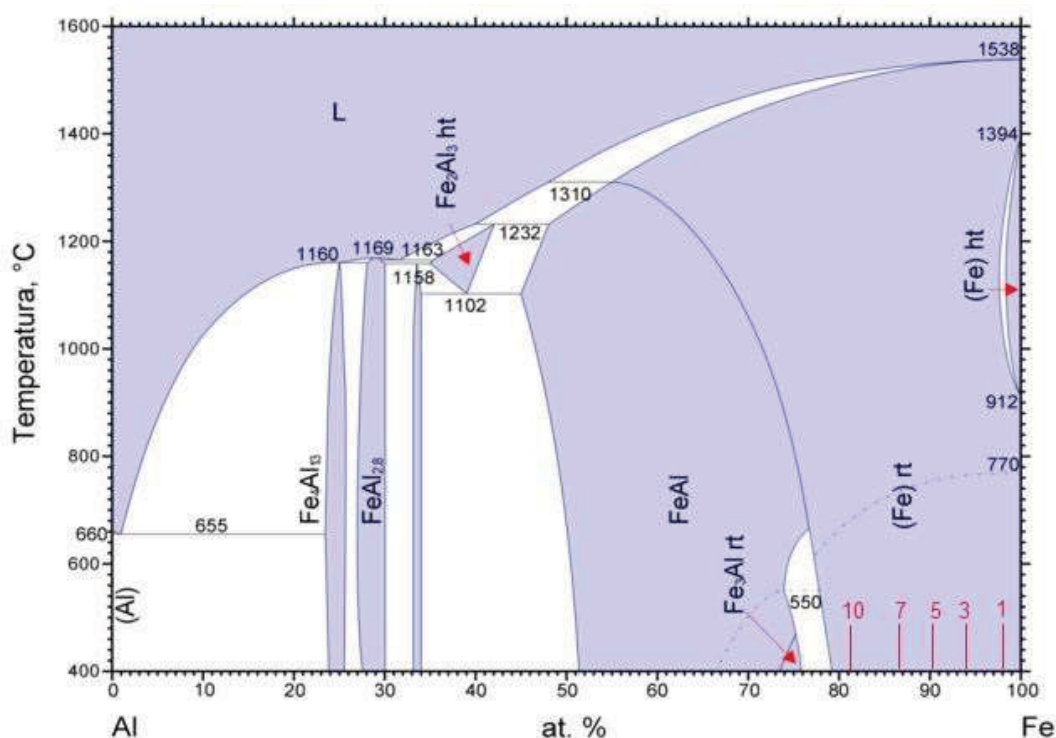
Ainda segundo O'Brien (1991) A fase ξ apresenta estequiometria favorável entre Fe₂N e Fe₃N sendo denotados como Fe₂₋₃N, apesar de apresentarem maior dureza do que o Fe₄N, geralmente são indesejados nos tratamentos termoquímicos de nitretação devido a sua baixa tenacidade (que pode fazer com que partículas deste nitreto participem de maneira indesejada do sistema tribológico).

Há ainda a fase de estequiometria FeN não presente neste diagrama, sendo esta obtida por processos específicos e que apresenta estrutura ZnS (SUZUKI et al., 1993) ou NaCl (RISSANEN et al., 1998).

2.3.2 Sistema Fe-Al

O ferro apresenta estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) até a temperatura de 912 °C, onde passa por uma transformação alotrópica e se organiza com estrutura cúbica de face centrada (CFC) que tem solubilidade de até 2,8 % de nitrogênio e 2,11 % de carbono, ambos em peso. Todavia, com adição de alumínio, elemento alfa-gênico, tende-se a estabilizar o ferro- α (ferrita) até temperaturas mais altas, suprimindo a lupa austenítica (ver FIGURA 2) para teores de Al maior que aproximadamente 1 % em peso.

FIGURA 2 – DIAGRAMA DE FASES EM EQUILÍBRIO DO SISTEMA BINÁRIO Al-Fe.



FONTE: Adaptado de KATTNER (1990)

NOTA: Na figura em questão foi adicionado em números vermelhos os teores de alumínio em peso das ligas de interesse desse estudo.

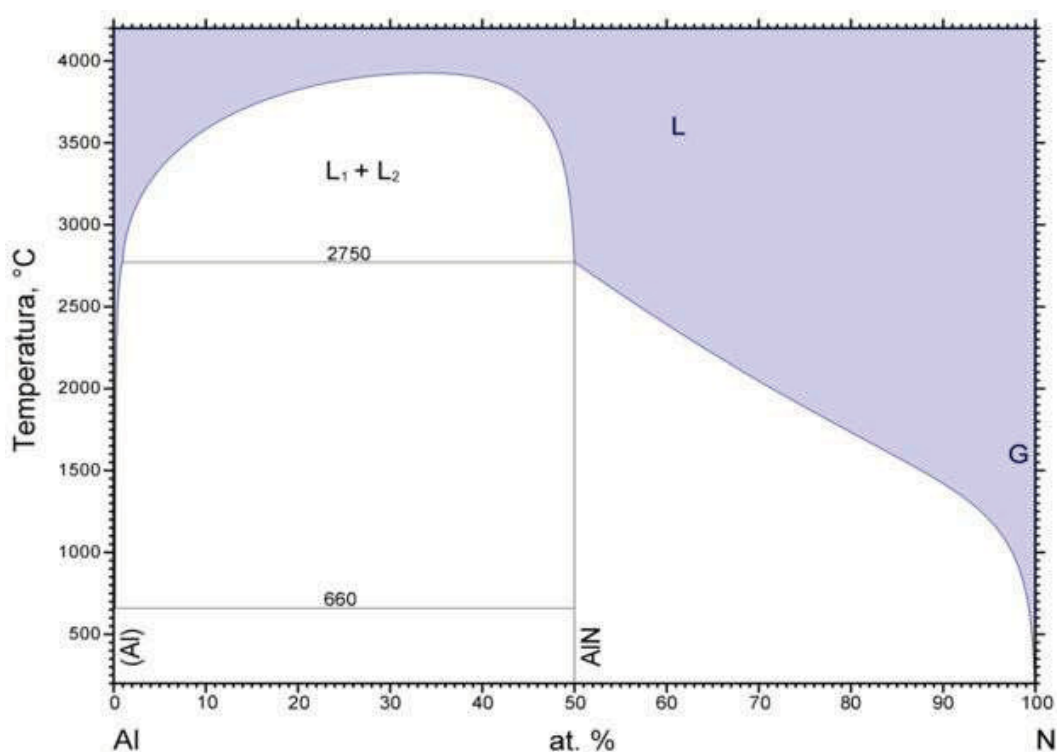
A região de interesse nesse estudo concentra-se na região da fase ferro- α com concentrações de até 10 % de Alumínio em peso, pois nestas concentrações o alumínio apresenta-se como solução sólida substancial. É importante salientar que, devido as diferenças de massa atômica, essa concentração representa quase que 20 % de Al em átomos. Em outras palavras, devemos encontrar 2 átomos de alumínio a cada 5 células unitárias (10 átomos, no caso da estrutura CCC) da liga. As ligas que

serão abordadas neste estudo contêm 0, 1, 3, 5, 7 e 10 % de alumínio em peso e estão sinalizadas onde se encontram no diagrama como os números vermelhos acima de suas concentrações em porcentagem de átomos.

2.3.3 Sistema Al-N

O sistema de Al-N em equilíbrio apresentado na FIGURA 3 prevê a formação unicamente de duas fases sólidas, sendo elas: alumínio e Nitreto de Alumínio de estequiometria bem definida e elevado ponto de fusão devido a entalpia de formação bastante negativa do nitreto de alumínio (REED, 1971). Entretanto, tanto neste diagrama quanto no de Ellingham é prevista a formação de nitreto de alumínio hexagonal.

FIGURA 3 – DIAGRAMA DE FASES EM EQUILÍBRIO DO SISTEMA BINÁRIO Al-N.



FONTE: Adaptado de HILLER e JONSSON (1992).

NOTA: Figura apresentando as poucas fases possíveis para o diagrama em equilíbrio do sistema binário Al-N.

Devido à baixa temperatura envolvida nos tratamentos de nitretação que serão estudados, e pelo estudo focar apenas na solução sólida do alumínio, é necessário discutir a formação da fase metaestável AlN cúbica do tipo NaCl (OKUBO et al., 1998).

Assim como ocorre com o Nitreto de Boro que apresenta duas estruturas cristalinas diferentes (hexagonal e cúbica) o nitreto de alumínio pode também assumir ambas as formas. Devido às restrições impostas pela matriz (CHOUDHARY; MISHRA; HUBLI, 2014), há favorecimento pela precipitação do nitreto de alumínio cúbico, o que ocorre devido a menor energia livre desta fase em relação a solução sólida supersaturada e a menor barreira energética para nucleação da nova fase.

2.3.3.1 AlN Cúbico

O nitreto de alumínio cúbico apresenta potencial de aplicação em diversas áreas associadas principalmente as suas propriedades optoeletrônicas (SHI, 2014), e por ser uma cerâmica com elevada condutividade térmica (BIAN et al., 2015).

Como dito antes o nitreto de alumínio cúbico é uma fase metaestável, ou seja, sua existência a condições ambientais de temperatura e pressão não é prevista termodinamicamente. Normalmente esta fase é obtida através de processos que envolvem reação de nitretação carbotérmica (WANG et al., 1999) a elevadas temperaturas e pressões ou então através do favorecimento da nucleação e crescimento em superfícies com parâmetro de rede favorável para tal (KIM et al., 2001). Ademais, a formação da fase metaestável de nitreto de alumínio cúbico já foi observada para a nitretação de aços contendo alumínio em solução sólida (HUSSEIN, 1984)

A fase cúbica “Rock Salt” tem estrutura cristalina muito semelhante a estrutura Cúbica de Face Centrada, tanto que podemos imaginar a disposição dos átomos da mesma como uma estrutura cúbica de face centrada com os átomos de alumínio ocupando as posições originais e com um átomo de nitrogênio no interstício tetraédrico (centro da estrutura) de todas as células, assim teremos algo semelhante a duas estrutura CFC (uma do nitrogênio e outra do alumínio) que se sobrepõem.

Dentre as diversas referências de padrões de difração pesquisados verificou-se bastante divergência quanto a intensidade relativa e parâmetro de rede, fazendo com que por exemplo o pico referente ao plano hkl (220) varie entre 2θ de 63,83 a 66,84 para os padrões de difração código 00-025-1495 e 03-065-0841 respectivamente, indicando um parâmetro de rede de 4,12 e 3,97 nm. O pico referente a este plano é muito importante para este trabalho, visto que foi nessa posição em que encontrou-se a maior intensidade e melhor definição do pico e diante disso foi

utilizado para realização dos cálculos de tamanho de cristalito e parâmetro de rede da fase encontrada.

2.4 TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS ASSISTIDOS POR PLAMA

Apesar do alto custo de implementação, os tratamentos termoquímicos assistidos por plasma têm ganhado cada vez mais espaço como alternativa de tratamentos de superfície (SUCHENTRUNK, 1997; PYE, 2003). Tal comportamento deve-se principalmente a algumas características do processo que podem ser alcançadas apenas através destes tratamentos, como por exemplo: reações em temperaturas amenas que seriam possíveis somente a altas temperaturas, limpeza a níveis atômicos e vantagens de menor risco operacional e ambiental (O'BRIEN, 1991).

O plasma consiste em um gás ionizado, o que leva a dissociação das moléculas em espécies elementares ou radicais. É um meio eletricamente quase neutro por possuir quantidade semelhantes de partículas positivas e negativas (LANGMUIR, 1928). Para tratamentos termoquímicos utilizam-se geralmente plasma fracamente ionizados, onde a proporção é de um par elétron-íon para cerca de 10^4 a 10^5 espécie (átomos ou moléculas) neutras.

Diversas são as técnicas aplicadas para a produção do plasma. Implicando em diferentes modos de interação com a superfície a ser tratada. Uma delas consiste em aplicar uma diferença de potencial entre eletrodos imersos em um gás a baixa pressão, gerando assim um campo elétrico, que acelera os elétrons que causam ionização ao chocarem-se com átomos/moléculas neutras do meio (CHAPMAN, 1980). Após atingir-se o regime permanente de ionização e recombinação, o campo elétrico entre o cátodo e o ânodo tem uma distribuição particular, sendo nulo em uma região central conhecida como região luminescente, devido ao relaxamento das espécies através da emissão de fótons, e não nulo nas regiões próximas ao cátodo e ânodo, conhecida como bainha catódica e anódica, respectivamente. Os maiores valores de campo elétrico são encontrados na bainha catódica.

Quando íons se aproximam do cátodo, e conseqüentemente da região onde há a maior diferença de potencial, há a aceleração de íons na direção do cátodo. Durante o percurso na bainha catódica, estes íons podem chocar-se contra átomos/moléculas neutras, realizando troca de carga e gerando espécies neutras rápidas com trajetória

na direção ao cátodo, que é então bombardeado simultaneamente por íons e partículas neutras rápidas.

Dentre as diversas vantagens dos processos assistidos por plasma pode-se salientar três que são primordiais para a pesquisa aqui proposta: a "ativação" da superfície através de colisões de átomos. "Ativação" está relacionada em parte a pulverização catódica (*sputtering*) que consiste no arrancamento de átomos da superfície devido à alta energia de impacto; e em parte a forte capacidade redutora da atmosfera, que por conter íons de hidrogênio e hidrogênio atômico facilita a remoção/redução de filmes óxidos presentes na superfície, que atuam como uma barreira à difusão. Outro ponto importante está relacionado à dissociação do nitrogênio que leva à alta atividade de nitrogênio na atmosfera, sem usar gases tóxicos como a amônia, e permite que este difunda em quantidades satisfatórias mesmo a baixa temperatura e pressão.

2.5 NITRETAÇÃO DE FERRO E SUAS LIGAS CONTENDO Cr, Ti, Mo ou Al

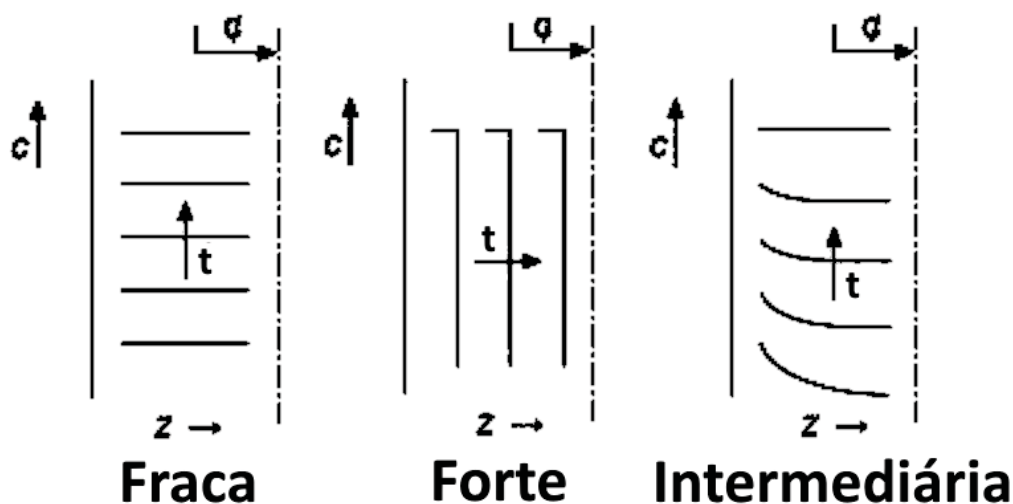
A nitretação de ferro puro, mesmo a baixa temperatura, obedece de forma satisfatória o diagrama de equilíbrio apresentado na FIGURA 1, pois o ferro é o solvente e necessita apenas de rearranjos locais de átomos para nucleação de novas fases. Neste tipo de tratamento, inicialmente há saturação da matriz ferrítica por nitrogênio e em seguida a precipitação do nitreto de menor teor de nitrogênio Fe_4N e, após saturação desta fase, ocorre a precipitação de Fe_{2-3}N . Durante o resfriamento, há também a formação da fase Fe_{16}N_2 (metaestável) na forma lenticular dispersos na matriz ferrítica devido à redução da solubilidade do nitrogênio provocada pelo resfriamento após a nitretação. Nos tratamentos de nitretação gasosa, é comum haver o controle do potencial de nitrogênio para produção seletiva da fase desejada (MITTEMEIJER, 2013). Na nitretação por plasma esse controle dá-se através da composição da mistura gasosa do tratamento.

A resposta de ligas à base de ferro ao tratamento de nitretação pode ter comportamentos distintos, regidos pelos elementos de liga presentes e a forma que tais elementos estão dispostos (precipitados ou em solução sólida) (ZHANG; LI; DONG, 2015).

Quanto aos elementos de liga em solução sólida, também é importante destacar a forma com que este interage com o nitrogênio. Biglari et al. (1993) classifica

estas interações como forte, fraca e intermediária. A FIGURA 4 apresenta um desenho esquemático da cinética de precipitação, C , t e z indicam concentração de nitretos precipitados, tempo e distância da superfície, respectivamente. Para elementos com interação fraca geralmente ocorre a saturação completa da matriz do substrato seguido da precipitação fortuita do nitreto. Em contrapartida quando a interação é forte ocorre a precipitação do nitreto assim que há difusão de nitrogênio na amostra, fazendo com que não haja perfil evidente de concentração, pois todo o nitrogênio e elemento de liga formador de nitreto ficam "aprisionados" na forma de nitreto, tendendo a formar uma camada fina e homogênea. Há ainda uma terceira possibilidade, que consiste em uma interação intermediária que leva a precipitação a medida que há o aumento do teor de nitrogênio na matriz (dependente da força motriz), supostamente levando a formação de uma camada de difusão bem definida, além da camada de nitretos mais externa também bem definida. Deve-se destacar que Biglari et al., (1993) trabalhou em condições consideradas de alta temperatura, onde a difusão dos elementos de liga não é desprezível.

FIGURA 4 – POSSÍVEIS TIPOS DE INTERAÇÃO MeN.



FONTE: Adaptado de BIGLARI et al., 1993

NOTA: Figura demonstrando os três tipos de morfologia possíveis de acordo com a força de interação entre metal e nitrogênio durante o tratamento em equilíbrio. Quando fraca existe precipitação fortuita em todo o substrato, quando forte a precipitação ocorre assim que o nitrogênio é disponibilizado e quando intermediária existe a saturação do substrato e em seguida a precipitação.

Neste trabalho estamos interessados em condições de paraequilíbrio, com difusão desprezível dos elementos de liga substitucionais, o que pode fazer com que a precipitação seja dificultada e que a liga se comporte de maneira distinta. Neste caso, se a barreira energética para precipitação não for vencida, uma liga contendo um forte formador de nitreto pode se comportar com uma liga com elementos de liga com interação fraca ou intermediária. Caso a formação de um nitreto de paraequilíbrio¹ seja favorecido o comportamento previsto pelos referidos autores pode ser observada, entretanto com formação de nitretos metaestáveis (de paraequilíbrio). Neste caso em particular, há que se ter em mente que no processo de formação de nitretos do paraequilíbrio, necessariamente a precipitação da 2ª fase, entendida como usualmente é estudada para casos de equilíbrio, pode não ocorrer.

Para definir qual o modelo de precipitação segundo a interação é importante analisar também a estrutura cristalina do precipitado em relação a matriz. Um exemplo disto é o alumínio, que apesar da grande variação de energia livre de formação, em alguns casos a interação é considerada como um elemento com interação fraca (na realidade esta interação fraca é aparente) devido a elevada energia necessária para que ocorra a precipitação da sua fase estável hexagonal incoerente com a matriz (BIGLARI et al., 1993). Contudo, em algumas condições, como a alta densidade de discordâncias, favorecem a precipitação da fase cúbica de nitreto de alumínio, esta fase metaestável, por precipitar-se nas discordâncias e com alta coerência com a matriz ferrítica, apresenta barreira energética suficientemente baixa para nucleação e o comportamento volta a ser de um forte formador de nitreto.

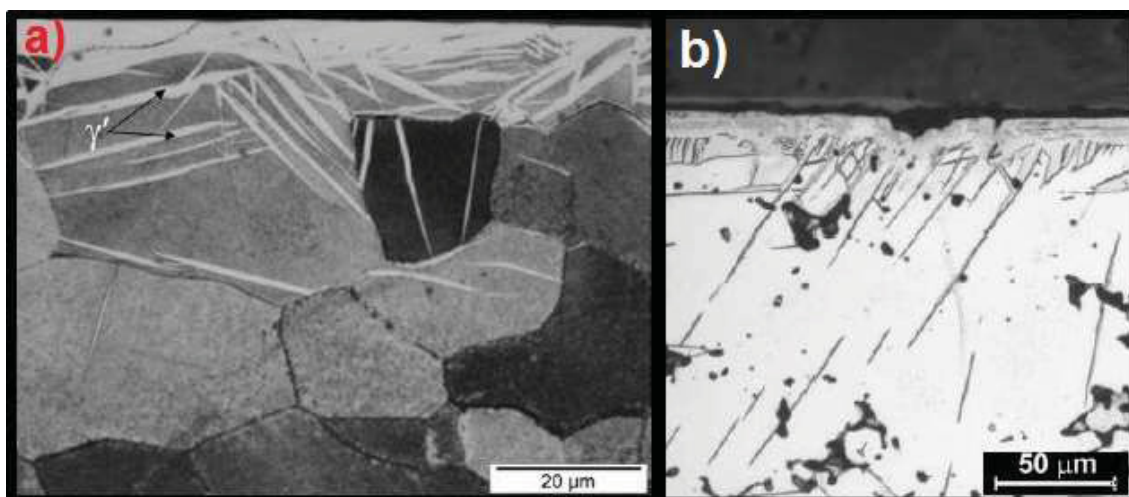
Outra particularidade destes elementos, que apresentam uma forte, mas aparente fraca ou intermediária, interação com o nitrogênio, é que aqueles que apresentam baixa solubilidade nas fases de nitreto de ferro retardando sua precipitação, e permitindo então que ocorra a supersaturação da matriz pelo nitrogênio até um ponto em que, devido à alta energia associada a supersaturação, ocorre a precipitação, geralmente da fase Fe_4N (γ') ou diretamente da fase Fe_{2-3}N (ϵ) na forma de agulhas em direção ao núcleo do substrato (MITTEMEIJER, 2013). Tal precipitação na forma de agulha é possível, pois devido a barreira energética para nucleação,

¹ Deve-se entender nitreto de paraequilíbrio um nitreto formado com difusão desprezível dos elementos substitucionais, no caso de ligas Fe-Al o nitreto seria um $(\text{Fe,Al})_x\text{N}$, com proporção de Fe e Al idêntica a do substrato.

ocorre a supersaturação de uma camada que apresenta condições viáveis e favoráveis ao desenvolvimento do nitreto, com posterior crescimento na matriz supersaturada do plano de maior coerência (direção preferencial de crescimento).

Na FIGURA 5 são apresentados exemplos do crescimento por agulhas descritos anteriormente, ambos são para ligas ferrítica sendo a FIGURA 5 (a) para uma amostra de Fe-Al 4,75 at % (2,5 wt % Al) nitretada a gás a 550 °C por 20 h com potencial de nitrogênio de $0,82 \text{ atm}^{-1/2}$ (MEKA et al., 2012) e a FIGURA 5 (b) para ferro puro sinterizado por plasma com enriquecimento superficial de Cromo e posterior nitretação por plasma a 540 °C por 2 h (PAVANATI, 2005). Além da formação da camada característica na forma de agulhas há também a formação de nanoprecipitados que levam a durezas superficiais da ordem de 1200 HV (CLAUSS et al., 2009).

FIGURA 5 – EXEMPLOS DE TRATAMENTOS ONDE FORAM ENCONTRADAS AGULHAS.



FONTE: a) (MEKA et al., 2012); b) (PAVANATI, 2005).

NOTA: Figura apresentando tratamentos onde observou-se a formação de agulhas, porém sem alinhamento aparente a) Amostra de Fe-Al 4,75 at % (2,35 wt % Al) submetido a nitretação por gás a 550 °C por 20 h com potencial de nitrogênio de $0,82 \text{ atm}^{-1/2}$ e b) Ferro puro sinterizado por plasma com enriquecimento superficial de Cromo e posteriormente nitretado a 540 °C por 2 h.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 OBTENÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

Para focar somente no estudo da variação do teor de alumínio em solução sólida buscou-se eliminar demais variáveis como outros elementos que pudessem estar presentes no substrato e apresentar alguma influência significativa. Sendo estas ligas unicamente experimentais, não foi possível localizar um fornecedor para as pequenas quantidades de material necessário e nem o produto disponível comercialmente, foi necessário então produzir as ligas. Para tanto, a obtenção mais viável e acessível foi produzir as ligas partindo de pós de Fe e Al de elevada pureza, que foram processados utilizando a técnica de deposição *Plasma Transferred Arc* (PTA), sendo a solidificação em uma coquilha de cobre arrefecida com água.

Produziram-se amostras com geometria semi-cilíndricas (forma de um cordão de solda) com aproximadamente 7 mm de altura, 10 mm de diâmetro e 130 mm de comprimento, com Alumínio em solução sólida nas composições 0, 1, 3, 5, 7 e 10 em porcentagem de peso, equivalente a 0; 2; 6; 9,8; 13,5 e 18,7 em porcentagem atômica. Como este não é o foco deste trabalho, mas tem importante influência no estudo, estas amostras foram cuidadosamente produzidas e caracterizadas, o que está descrito em detalhes no Apêndice 1, onde a produção e validação/caracterização das amostras podem ser encontradas detalhadamente.

3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A seguir serão apresentadas as técnicas utilizadas para caracterização tanto da matéria prima (Apêndice 1) quanto das amostras tratadas. O objetivo desta seção é eximir possíveis dúvidas quanto a influência dos materiais e métodos adotados nos resultados obtidos, sendo abordados os aspectos de análise metalográfica, dureza de superfície, fluorescência de raios X, difração de raios X, composição química por microsonda e aspectos do tratamento.

3.2.1 Análise Metalográfica

A metalografia tem por fim a observação das características microestruturais do material e por este motivo é necessário que seja realizada em uma região do material não afetada pelo corte ou outro procedimento prévio não pertinente ao fenômeno em estudo. Para tanto, buscou-se a eliminação dos efeitos indesejados através do corte das amostras em um equipamento de corte em baixa velocidade da

marca Buehler modelo IsoMet™ equipado com serra circular de 102 mm de diâmetro com 0,3 mm de espessura impregnado com diamante e arrefecido em álcool etílico.

Após o corte das amostras as mesmas foram embutidas, com a face de interesse voltada para baixo, com resina fenólica na forma de discos de 30 mm de diâmetro e aproximadamente 15 mm de altura composta por duas camadas, a primeira de aproximadamente 3 mm de resina fenólica com retenção de borda, com o objetivo de evitar o deslocamento da camada tratada e o restante, 12 mm, com resina também fenólica, todavia com elementos de carga sem a característica de retenção de borda.

As amostras já cortadas e embutidas foram desbastadas em lixadeira plana manual através do lixamento progressivo em lixas d'água de granulometria, segundo norma *Coated Abrasives Manufactures Institute* (CAMI), 400, 600, 800 e 1200, correspondentes a granulometria de abrasivos de respectivamente 23,6; 16; 12,2 e 6,5 μm , no intuito de eliminar qualquer deformação plástica ou distorção promovida pelo disco de corte bem como uniformizar a superfície. O lixamento com granulometrias progressivamente menores tem o intuito de reduzir a deformação plástica promovida pelos abrasivos mais grossos (lixas mais grossas) e desta forma facilitar o processo de polimento.

O polimento foi realizado de forma manual por cerca de 20 minutos em politriz da marca Arotec modelo APL-4 em um disco de feltro de pelo longo embebido com alumina de 1 μm em suspensão seguido de polimento no mesmo disco com alumina em suspensão de 0,3 μm . Este procedimento normalizado pelo tempo e não pelo estado visível da amostra como de costume foi realizado, pois, como será visto adiante, se trata de materiais de baixa tensão de escoamento, os riscos provocados pelo abrasivo só são revelados após o ataque com reagente químico, estes conhecidos como *ghosts scratches*, segundo Samuels, (1992).

Devido a característica de aumento da resistência a corrosão promovida pelo alumínio, presente em solução sólida no ferro, os ataques realizados com reagente Nital 3,5 %, tiveram o tempo aumentado progressivamente de 30 até 60 s para as amostras sem alumínio e com 10 wt % Al respectivamente.

Após preparação, a análise microstrutural/morfológica foi realizada utilizando microscopia ótica e eletrônica de varredura. Devido a facilidade de uso e disponibilizada a análise inicial deu-se em microscópio óptico da marca Olympus

BX51N equipado com câmera, em seguida as amostras que não podiam ser adequadamente examinadas por microscópio óptico, dada as condições de tratamento, ou então por apresentarem aspectos importantes da camada, foram examinadas também no microscópio eletrônico de varredura TESCAN VEGA3 LMU ou FEI Quanta 450 FEG com tensões de aceleração entre 5 e 10 kV sem recobrimento por já tratarem-se de amostras condutoras.

3.2.2 Dureza de Superfície

As medidas de dureza de superfície foram realizadas em microdurômetro da marca Shimadzu modelo HMV-2T equipado com indentador Vickers, que consiste em uma pirâmide de base quadrada e com ângulo de 136° , após a medição das diagonais da impressão decorrentes da aplicação da carga e com os aspectos geométricos do indentador é possível determinar a profundidade de penetração através equação 1:

$$h = L * \sin(45^\circ) * \operatorname{tg}(22^\circ) \cong \frac{L}{7} \quad (1)$$

onde:

h = profundidade de penetração do indentador (mm); e

L = diagonal da impressão dada em (mm) (equação 2)

$$L = \sqrt{\frac{2 * P * \sin(\frac{136}{2})}{HV}} \cong \sqrt{\frac{1,854 * P}{HV}} \quad (2)$$

HV = valor de Dureza Vickers medido; e

P = carga aplicada na medição de dureza (kgf)

Desta forma, com a variação da carga, e consequentemente da profundidade da penetração, é possível pressupor qualitativamente um perfil de dureza a partir de medições de dureza de topo da superfície tratada. Isso é possível devido ao fato de que, para o caso da medida de filmes depositados sobre um substrato, o valor de dureza medido será dependente do substrato para profundidade de penetração superiores a aproximadamente de 10 % a 25 % da espessura do filme, que é o caso das medidas realizadas neste trabalho (PHARR; OLIVER, 1992).

3.2.3 Fluorescência de raios X

A fluorescência de raios X foi realizada no equipamento da marca Shimadzu, modelo EDX 700 HS com colimador de 10 mm de diâmetro e câmara em vácuo. Foram realizadas duas condições de medição diferentes durante o mesmo teste: uma otimizada para detecção de elementos pesados (Ti-U) e outra para elementos leves (Na-Sc), permitindo desta forma maior precisão nos resultados.

As análises foram realizadas em amostras já seccionadas, lixadas e polidas no intuito de remover qualquer contaminante superficial. Optou-se por medir ambas as faces das amostras para melhorar a estatística das medidas. Deve-se destacar aqui que as medidas foram realizadas em todas as amostras antes do tratamento de nitretação.

3.2.4 Difração de raios X

As medidas de difratometria de raios X das amostras antes e após tratamento foram realizadas no equipamento Shimadzu modelo XDR 7000 utilizando tubo de raios X de Cobre, no comprimento de onda de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) com geometria de feixe concentrado e velocidade de varredura $1^\circ/\text{min}$. Os padrões de difração (difratogramas) apresentados na dissertação tiveram suas intensidades normalizadas em função do seu pico de maior intensidade, permitindo desta forma uma comparação mais apropriada das intensidades. Isto foi necessário devido ao elevado tamanho de grão das amostras, fazendo com que poucos grãos interagissem com o feixe e que as intensidades fossem bastante diferentes das previstas nas cartas da *International Center for Diffraction Data* (ICDD) obtidas para medidas de pós policristalinos.

Buscou-se identificar as fases presentes no material em questão através da comparação dos difratogramas adquiridos com padrões de difração de pós disponibilizados pela ICDD. Buscou-se a coincidência de maior número de picos possíveis bem como as intensidades relativas entre os picos. Como já citado as intensidades dos picos divergem bastante dos padrões, o que foi justificado pelo elevado tamanho de grão revelado na análise metalográfica das amostras (ver apêndice 1). Assim, visto que a difração de raios X mede essencialmente a distância interplanar, a análise foi focada principalmente na posição e largura de picos de difração (tamanho de cristalito).

As distâncias interplanares foram calculadas através da posição dos picos do difratograma que devem satisfazer a Lei de Bragg (eq.3):

$$2 * a * \sin\theta = n\lambda \quad (3)$$

onde,

d = distância interplanar (Å);

θ = ângulo no qual a Lei de Bragg é satisfeita;

n = número inteiro referente a ordem de difração;

λ = comprimento de onda (Å).

Para estruturas cúbicas é possível obter o parâmetro de rede através da equação 4:

$$a = \frac{d}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (4)$$

onde,

a = parâmetro de rede (Å);

h, k, l = índices de Miller referentes ao plano de difração

A fórmula de Debye-Scherrer (equação 5) permite estimar o tamanho do cristalito:

$$T = \frac{K*\lambda}{\beta*\cos\theta} \quad (5)$$

onde,

T = tamanho de Cristalito (Å);

K = fator de forma (0,9 para esferas);

β = largura completa do pico a meia altura (radianos).

Do alargamento total do pico deve-se deduzir o alargamento instrumental produzido por limitações técnicas do equipamento ou pelo estado de tensões da amostra, por isso é importante ter um difratograma antes do tratamento (KLUG; ALEXANDER, 1974).

Para obter-se tanto o ângulo de difração correto quanto os alargamentos instrumentais e devido ao espalhamento promovido pelo tamanho de cristalito utilizou-se ajuste por uma curva de Lorentz através do programa OriginPro 9.0.

3.2.5 Composição Química Localizada

A composição química localizada em microescala foi realizada através de medições de *Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy* (EDS) e *Wavelength-Dispersive X-Ray Spectroscopy* (WDS). As medições foram realizadas nas seções transversais das amostras tratadas na forma de linha de escaneamento bem como na forma de medição em pontos específicos de interesse. As medidas de EDS foram efetuadas em diversos equipamentos de microscopia eletrônica de varredura, todavia buscou-se utilizar baixa tensão de aceleração (10 kV) no intuito de minimizar o volume de interação do feixe de elétrons e aumentar a sensibilidade de medida de elementos leves, tornando desta forma as medidas mais condizentes com o que estava sendo observado.

De maneira geral, nas medições de EDS em linha utilizou-se passo de 0,1 μm , todavia sabendo-se que é esperado uma região de interação do feixe com o substrato da ordem de 1 μm , os pontos das curvas medidas foram suavizadas pela média adjacente de 5 pontos, facilitando a visualização nos gráficos.

3.3 TRATAMENTO DE NITRETAÇÃO

3.3.1 Aparato Experimental

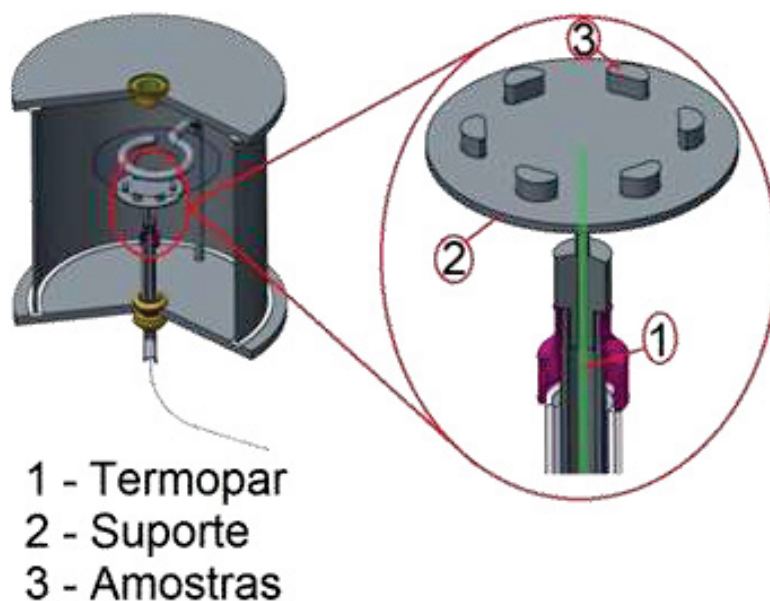
Para nitretação as amostras foram posicionadas em um suporte, atuando como cátodo da descarga, na forma de disco com encaixe para a ponteira do cátodo, onde estava localizado o termopar. Este procedimento foi adotado com o intuito de tratar uma série de amostras com variação do teor de alumínio em um único tratamento, minimizando então o tempo de execução do estudo e garantindo que o tratamento foi realizado nas mesmas condições de tempo e temperatura para todas as amostras da mesma série.

Na FIGURA 6 é apresentado um desenho esquemático do reator com os principais componentes, dentre eles podemos destacar a câmara do reator, composta por um tubo de aço inoxidável austenítico de aproximadamente 350 mm de diâmetro e 380 mm de altura, apoiada em ambas extremidades por dois discos de 12 mm de espessura e 450 mm de diâmetro e selada por anéis de silicone. Toda esta estrutura

encontra-se aterrada, funcionando então como ânodo da descarga luminescente. O disco superior conta com uma janela central transparente possibilitando a observação da descarga luminescente e das peças durante o tratamento.

O disco inferior conta com diversos furos destinados aos instrumentos periféricos, dentre eles podemos destacar a conexão com a bomba de vácuo da marca Edwards com capacidade de bombeamento nominal de 28 m³/h em série com a válvula de controle automático de pressão. Conta também com dois furos destinados a fixação do sensor de pressão absoluta que tem por objetivo medir a pressão e alimentar o controlador de pressão (válvula automatizada) e a entrada de gás onde é anexado uma estrutura curva furada com o intuito de homogeneizar a distribuição de gases no interior da câmara e suportar a lâmina de aço inoxidável que serve como referencial mais próximo e homogêneo de ânodo, evitando assim o aparecimento das "colunas positivas" que comprometem a homogeneidade da descarga e do tratamento das amostras que foram colocadas sempre na mesma posição no suporte. Há ainda um furo central pelo qual passa o cátodo, que consiste no termopar inserido no interior de um tubo metálico e isolado do restante do reator por um tubo cerâmico e um tubo de vidro, onde é aplicada a tensão da fonte para gerar a descarga (vide detalhe da FIGURA 6).

FIGURA 6 – DESENHO ESQUEMÁTICO DO REATOR DE PLASMA.



FONTE: O autor.

NOTA: Desenho esquemático do reator de plasma, em detalhe o suporte para tratamento das amostras.

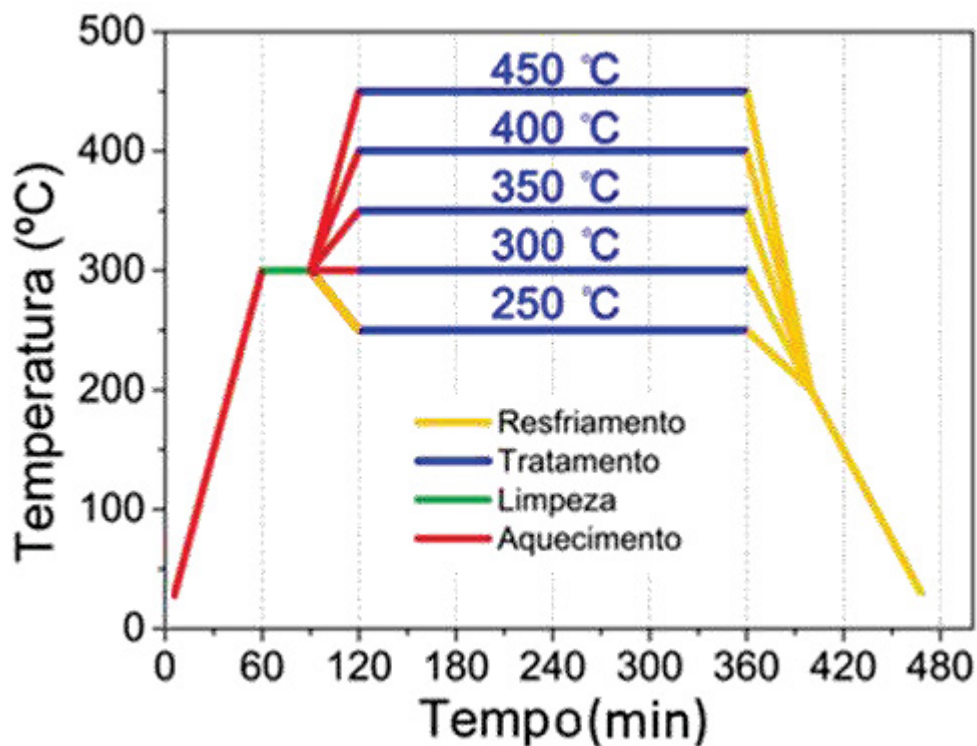
3.3.2 Procedimento Experimental

Diversos estudos de tratamento de aços inoxidáveis realizados no mesmo equipamento apresentam resultados satisfatórios para nitretação (ZANETTI et al., 2011) e cementação (SCHEUER et al, 2012a; 2012b; 2012c), permitindo uma estimativa inicial de procedimentos e parâmetros. Para o tratamento os seguintes pontos foram respeitados.

1. A padronização do procedimento para realização dos tratamentos de nitretação foi fundamental para que fosse possível analisar amostras tratadas em diferentes tratamentos. Sendo assim, buscou-se seguir sempre o seguinte roteiro: repetição por três vezes do procedimento de evacuação do sistema até a pressão residual de 0,035 torr seguido de inserção de H_2 no sistema até a pressão de 3 Torr, buscando minimizar a presença de gases residuais na câmara de vácuo.
2. Estabelecimento da mistura em 90 % de H_2 e 10 % de Ar, ambos de pureza de 99,999 %, com fluxo total de 200 SCCM, e com a válvula de controle de pressão aberta por completo. Desta forma, iniciou-se o plasma com tempo de pulso ligado (t_{on}) de 10 μs até 30 μs , momento este em que o plasma se encontra suficientemente estável para então aumentar e manter a pressão em 3 torr, pressão essa utilizada também durante o tratamento.
3. Aumento do tempo de pulso ligado (t_{on}) até atingir-se a temperatura de 300 °C, considerada esta como temperatura de limpeza. Nesta condição, a limpeza foi realizada mantendo os parâmetros de tratamento por 30 minutos. Esta etapa tem o objetivo de remover contaminações e óxidos eventualmente presentes nas superfícies a serem tratadas e garantir que a degasagem do reator, advinda do processo de aquecimento, ocorresse em atmosfera fortemente redutora.
4. Ajuste do tempo de pulso ligado até atingir a temperatura de tratamento, momento então em que regulou-se a mistura gasosa para 10 % de Ar, 20 % de H_2 e 70 % de N_2 , também com pureza de 99,999 % e mantendo o mesmo fluxo total da mistura 200 SCCM, atingindo a condição de nitretação. Durante o processo seguidamente monitorou-se: temperatura, pressão, tensões e correntes. Registrando seus valores a cada 10 min para que não houvesse variação maior do que 2 °C na temperatura desejada, pelo período estipulado

de tratamento de 4h nas temperaturas de 250 °C a 450 °C com séries de tratamentos a cada 50 °C (FIGURA 7).

FIGURA 7 – DESENHO ESQUEMÁTICO DO CICLO COMPLETO DOS TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS



FONTE: O autor

NOTA: Figura apresentando o desenho esquemático do ciclo térmico do tratamento, com procedimento de aquecimento, limpeza, aquecimento e tratamento.

Ao final de cada tratamento desligou-se a fonte, extinguindo o plasma, fazendo com que as amostras começassem a resfriar. O processo foi mantido assim, sobre mesmo fluxo e mistura gasosa, até o momento em que atingiu 60 °C em que o reator foi aberto para retirar as amostras.

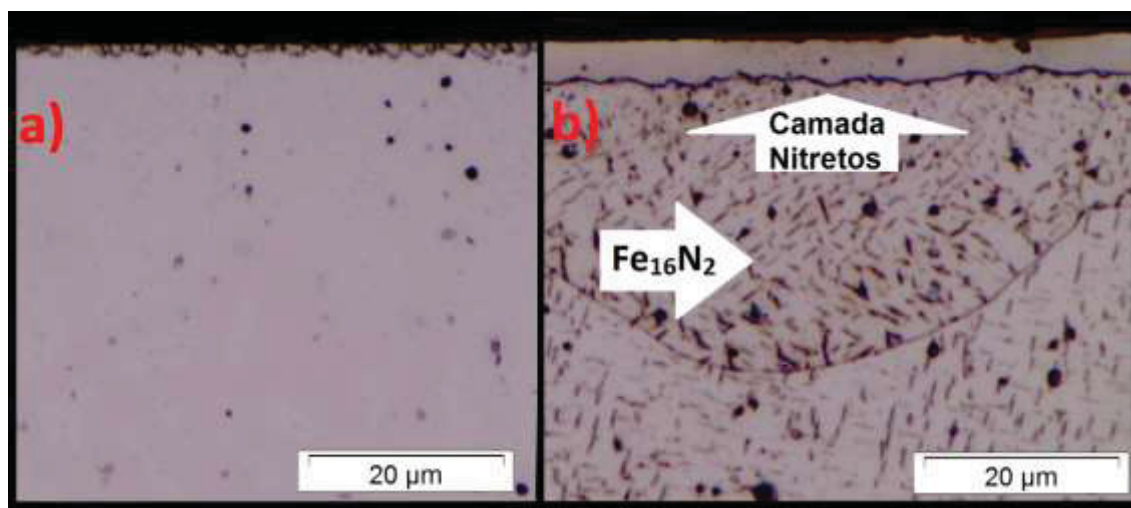
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos neste estudo, visto que será apresentada uma grande quantidade de imagens produzidas pelo próprio autor onde for omitida a fonte da figura indica que a mesma foi realizada pelo próprio autor.

4.1 METALOGRAFIA

A nitretação das amostras de ferro puro apresentaram comportamento dentro do esperado, com a formação de uma camada de nitretos de ferro na superfície e precipitação da fase Fe_{16}N_2 no substrato, possivelmente durante o resfriamento das amostras tratadas da temperatura de tratamento até a temperatura ambiente devido a redução da solubilidade do Nitrogênio na matriz ferrítica, comportamento este ratificado ao comparar-se as amostras apresentadas na FIGURA 8 (a, b) que foram tratadas a 250 °C e 450 °C, respectivamente. Estes precipitados foram igualmente observados nas amostras sem alumínio (ferro puro) nitretadas nas temperaturas de 300 °C e 400 °C e nas amostras com 1 wt % Al nas temperaturas de 400 °C e 450 °C.

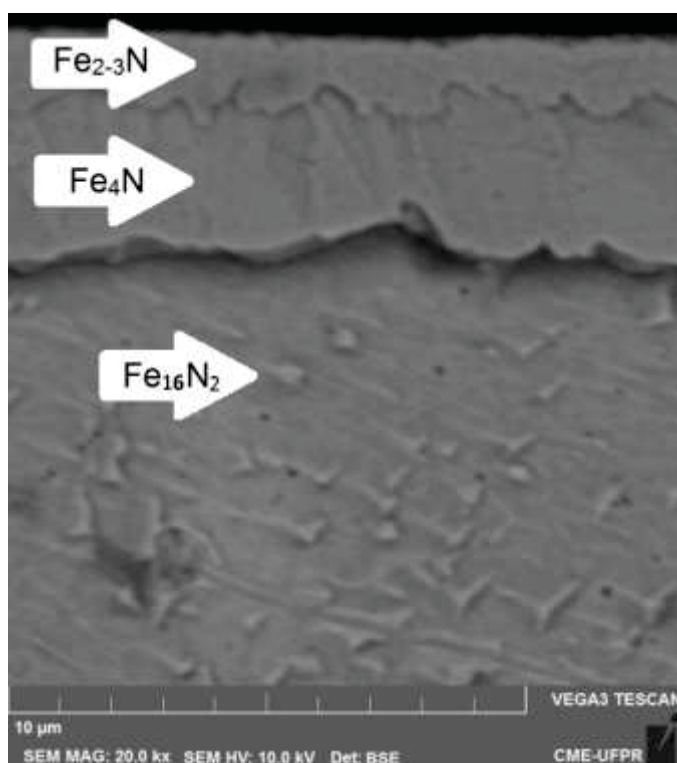
FIGURA 8 – MICROGRAFIAS ÓPTICAS DAS AMOSTRAS DE FERRO PURO (0 wt % Al) NITRETADAS A TEMPERATURAS DE 250 °C E 450 °C POR 4 h.



NOTA: Figura apresentando metalografia das amostras sem alumínio em solução sólida nitretada nos extremos de temperaturas realizadas neste estudo a) 250 °C e b) 450 °C. Ambas apresentam uma cama superficial contínua de nitretos e, mais evidente na tratada a 450 °C, a precipitação de nitretos Fe_{16}N_2 na forma lentilhar no substrato.

Ao observar por microscopia eletrônica de varredura a amostra de ferro puro tratada a maior temperatura apresentada na FIGURA 9 é possível notar a ocorrência de uma camada de nitretos com duas regiões distintas. Resultados obtidos por EDS indicam uma composição semelhante a Fe_4N na região inferior e Fe_{2-3}N na camada mais externa, o que é condizente com o mecanismo de crescimento das camadas de nitretos de ferro com potencial de nitrogênio suficientemente alto.

FIGURA 9 – MICROGRAFIA POR MEV DA AMOSTRA DE FERRO PURO (0 wt % Al) NITRETADA A 450 °C POR 4 h.

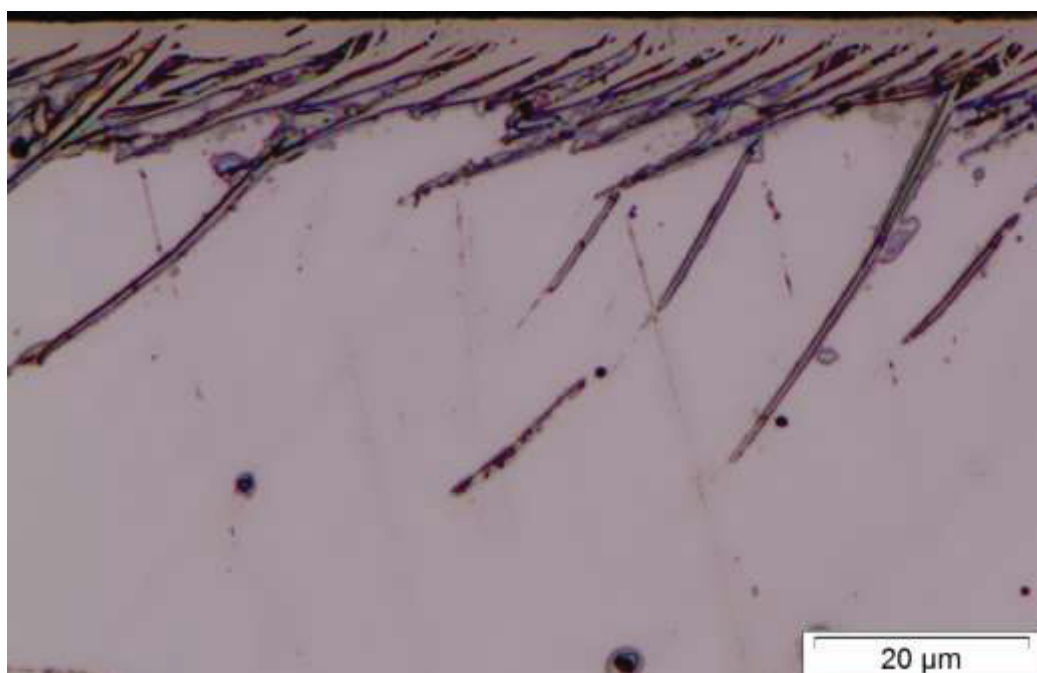


NOTAS: Figura apresentada a micrografia gerada por MEV com detector BSE permitindo distinguir com maior clareza as camadas de diferentes composições geradas pelo processo de nitretação. Na superfície o nitreto Fe_{2-3}N e abaixo o nitreto de menor teor de nitrogênio Fe_4N .

Nas demais amostras, além da supressão dos precipitados de Fe_{16}N_2 a morfologia da camada formada apresentou-se bastante variável, composta basicamente por duas formas de crescimento bastante distintas de acordo com o grão: uma delas com crescimento na forma de agulhas aparentemente orientadas, como será discutido adiante, e outra homogênea, plana e de menor espessura. A FIGURA 5 (a) apresentada anteriormente, oriunda da literatura, indica a ocorrência da morfologia de agulhas em tratamentos de nitretação de ligas semelhantes, todavia em

temperaturas mais altas do que as utilizadas neste estudo e com potencial de nitrogênio controlado buscando a formação da fase F_4N . A FIGURA 10 apresenta a micrografia de uma liga presente neste estudo (3 wt % Al) e de composição similar à da FIGURA 5 (a), todavia como será discutido posteriormente, a microestrutura da camada formada aqui pode não ser composta pela fase Fe_4N .

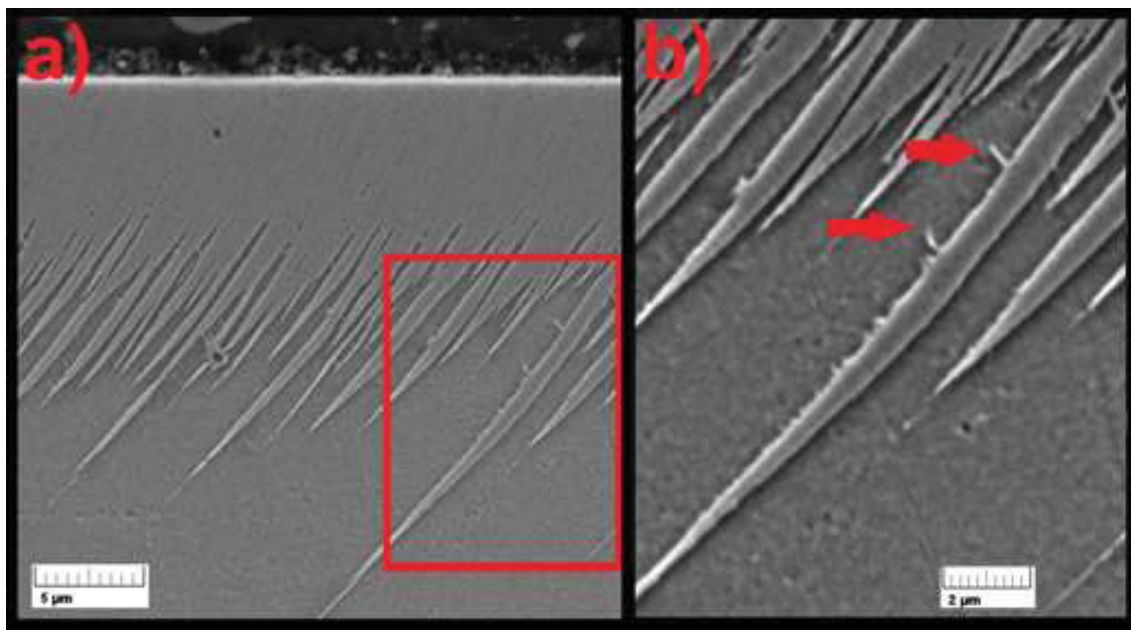
FIGURA 10 – MICROGRAFIA ÓPTICA DA AMOSTRA COM 3 wt % Al NITRETADA POR PLASMA A 450 °C POR 4 h.



NOTA: Figura apresentando camada com formato de agulhas ou dentes de serra semelhantes ao já encontrados em trabalhos anteriores.

Assim como já relatado por outros autores citados anteriormente (MEKA et al., 2012), na FIGURA 11 (a) e em detalhe na FIGURA 11 (b) é possível observar a formação de agulhas aparentemente secundárias ao longo das principais. Estas agulhas usualmente aparecem de forma ortogonal as principais, o que também será discutido adiante. Entretanto, esta morfologia de agulhas secundárias ortogonais não foi observada em todas as amostras, tal característica pode não ter sido observada tão claramente visto que a metalografia consiste em uma técnica de observação bi-dimensional e caso a agulha esteja orientada paralelamente ao eixo de observação a mesma poderia aparecer como apenas um ponto ou estar sobreposta por uma agulha primária.

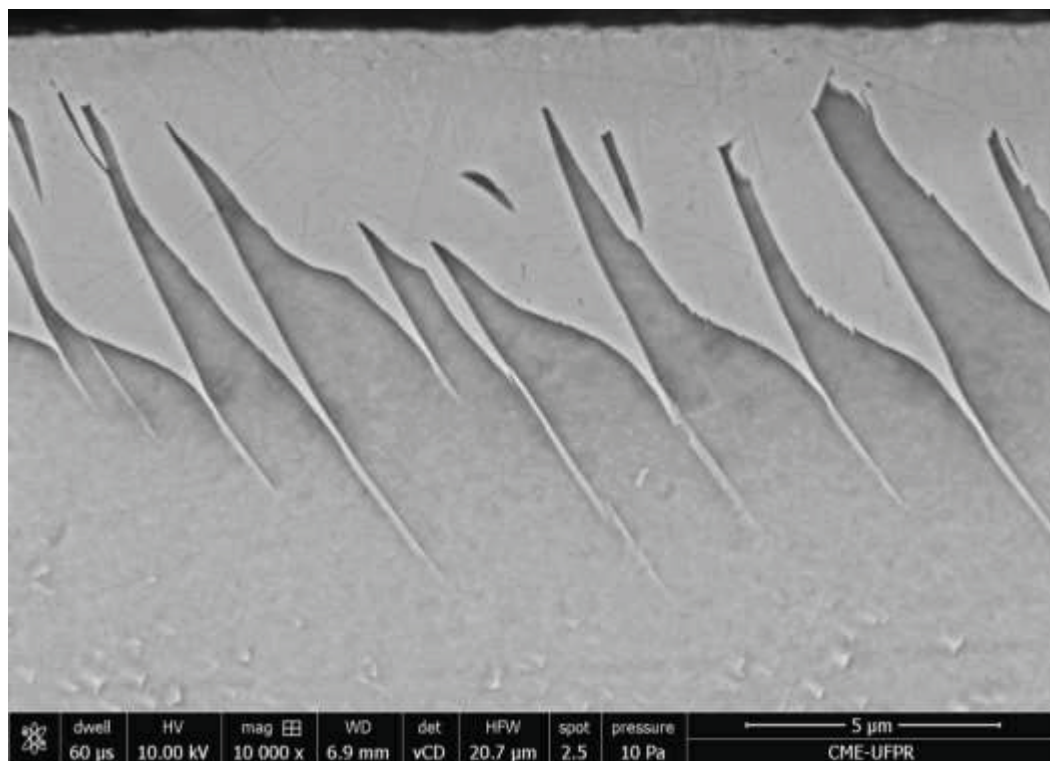
FIGURA 11 – MICROGRAFIA POR MEV DA AMOSTRA COM 7 wt % Al, NITRETADA A 450 °C POR 4 h.



NOTA: Figura apresentando amostra com 7 wt % Al nitretada a 450 °C por 4 h. A esquerda (a) é apresentada a camada completa e com um retângulo vermelho visto em detalhe a direita (b) com destaque para as setas indicando as agulhas secundárias.

Na FIGURA 12, que apresenta a micrografia da amostra com 1 wt % Al nitretada por 4 h a 450 °C, destaca-se também a morfologia distinta das agulhas da camada que são formadas por uma seção longa e delgada na parte mais interna, e nas regiões próximas a superfície um espessamento abrupto. Essa morfologia também foi observada na amostra com 1 wt % Al nitretada por 4 h a 400 °C. O comportamento sugere um estado intermediário entre as camadas de nitreto de ferro, nas amostras de ferro puro, e as camadas em agulhas das amostras com maior teor de Al.

FIGURA 12 – MICROGRAFIA POR MEV DA AMOSTRA COM 1 wt % Al NITRETADA A 450 °C POR 4 h.



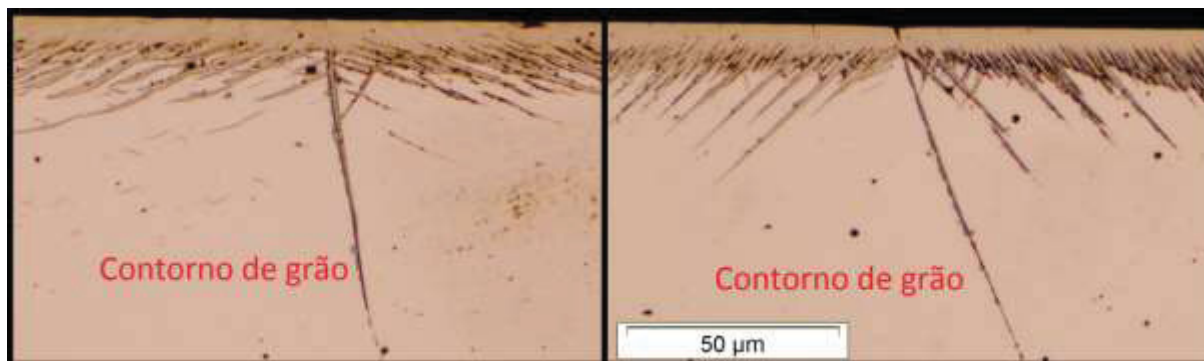
NOTA: Figura apresentando morfologia característica da camada da amostra com 1 wt % Al nitretada a 450 °C por 4 h. As agulhas se mostram delgadas na região interna enquanto que há o espessamento da mesma próximo da superfície.

Como será discutido nas seções seguintes as amostras com 1 wt % Al ainda apresentaram formação de nitretos de ferro e acredita-se que este espessamento seja causado pela precipitação dos mesmos após saturação suficiente por nitrogênio da matriz ferrítica para vencer a supressão causada pela adição de 1 wt % Al em solução sólida, tópico este que também será discutido posteriormente.

Como já citado anteriormente, identificou-se de maneira inédita, ao menos do conhecimento do autor, a precipitação das agulhas aparentemente orientadas segundo a direção de crescimento do grão. Este comportamento pode ser verificado na FIGURA 13 que apresenta regiões de contorno de grão com as agulhas crescendo segundo direções ou inclinações distintas para cada grão. Tal fenômeno pode ter sido observado pela primeira vez devido ao elevado tamanho de grão (da ordem de 600 µm) o que não permitiu a difusão do nitrogênio em direção ao centro do grão, via contorno, e fazendo-o precipitar de forma que parecesse aleatória, conforme observado na FIGURA 5 (a) para estudo semelhante, todavia com amostras

recristalizadas após encruamento e conseqüentemente grãos significativamente menores. Na FIGURA 13, faz-se notável também a maior difusividade do nitrogênio via contornos de grão, evidenciada pela maior penetração da agulha de nitreto nesta região.

FIGURA 13 – MICROGRAFIA ÓPTICA DA AMOSTRA CONTENDO 7 wt % Al NITRETADA A 450 °C POR 4 h.

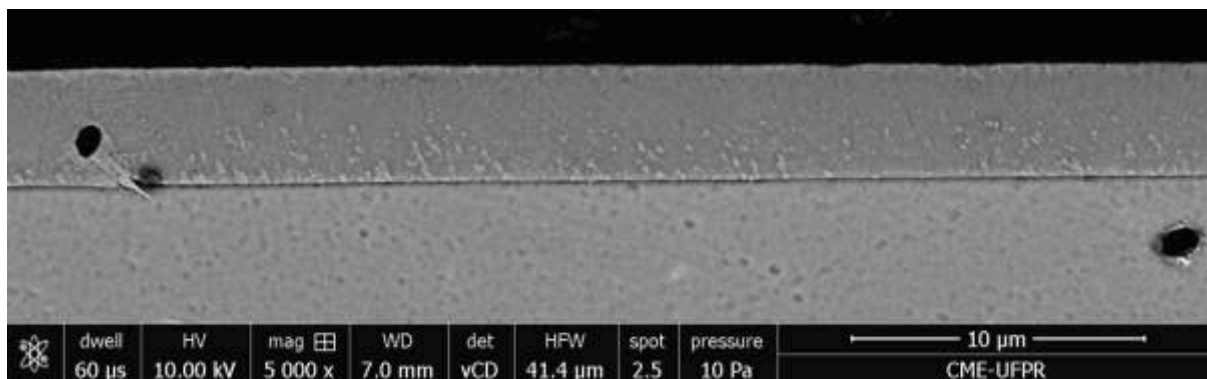


NOTA: Figura em duas posições diferentes da mesma amostra, ambas são regiões de contorno de grão, onde o crescimento do nitreto avançou significativamente mais profundamente que o restante.

Destaca-se também as direções distintas de crescimento das agulhas em grãos diferentes.

A outra morfologia de camada mencionada, contínua e homogênea (sem agulhas), ocorreu em amostras com diferentes teores de alumínio e em diferentes temperaturas, não apresentando padrão específico. Esta característica pode ser observada em detalhe na FIGURA 14 que, assim como as demais, apresenta interface de crescimento bastante definida, com espessura constante e na média menor do que onde ocorreu crescimento na forma de agulha. Na temperatura de 450 °C é possível que haja difusão dos elementos substitucionais, neste caso, ocasionando a precipitação de nitretos de ferro, o que pode explicar os pontos brancos na imagem.

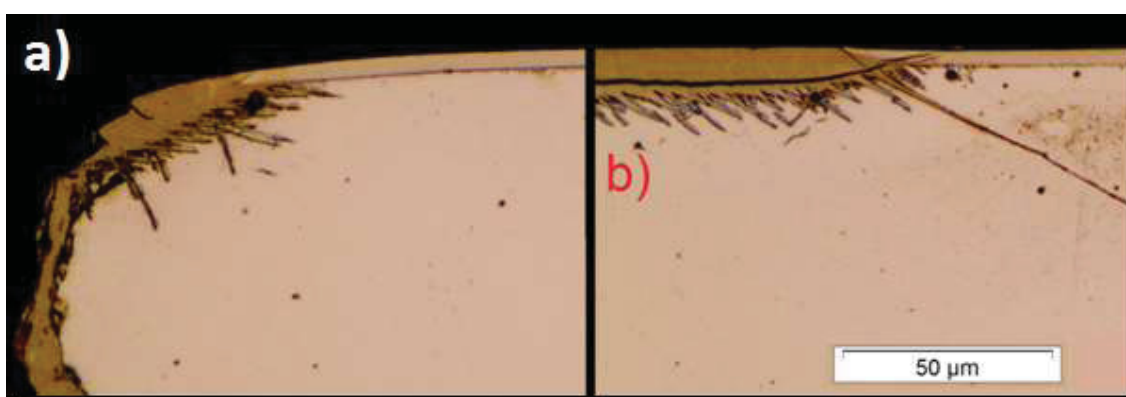
FIGURA 14 – MICROGRAFIA POR MEV DA AMOSTRA COM 10 wt % Al NITRETADA A 450 °C POR 4 h.



NOTA: Figura mostrando a camada de crescimento homogêneo e espessura constante, neste caso por tratar-se de um tratamento a temperatura de 450 °C onde já existe difusão significativa dos elementos substitucionais os pontos brancos podem indicar a precipitação de nitretos de ferro.

A FIGURA 15 (a), de outra região da mesma amostra e que apresenta a camada com as mesmas características do detalhe apresentado na FIGURA 14, trata-se de um único grão na extremidade da amostra, por onde o nitrogênio teve acesso ao interior do grão através de direções cristalográfica distintas e neste caso é possível observar ambas morfologias no mesmo grão o que demonstra que esta morfologia está atrelada a orientação cristalográfica do grão e da direção de precipitação para o interior do grão.

FIGURA 15 – AMOSTRA COM 10 wt % Al NITRETADA A 450 °C POR 4 h



NOTA: Figura apresentando duas posições na mesma amostra, a esquerda (a) a região da extremidade da amostra que apresenta um único grão com direções cristalográficas diferentes expostas ao plasma e conseqüentemente a direção de difusão do nitrogênio apresentando as duas morfologias (de agulhas e de crescimento homogêneo) e a direita (b) uma posição em que existem dois grãos e que cada um apresenta uma das morfologias.

Na FIGURA 15 (b), e de forma mais evidente na FIGURA 16, é mostrado o efeito do acesso do nitrogênio e consequente precipitação a partir de direções cristalográficas distintas daquela apresentada na superfície, a consideração desta fonte de nitrogênio seguida por precipitação a partir de direção distinta é devido a observação deste fenômeno nesta região próximo a um contorno de grão e este, o contorno de grão, serve como fonte de nitrogênio, visto que este é um caminho de alta difusividade e sendo assim uma fonte viável de nitrogênio para o interior do grão a partir de uma região diferente da superfície.

FIGURA 16 – AMOSTRA COM 5 wt % Al NITRETADA A 450 °C POR 4 h.



NOTA: Figura apresentando região de contorno de grão com precipitação na forma de agulhas próximo ao contorno e precipitação homogênea na região da superfície do grão.

Apesar de haver divergência entre autores segundo a orientação do plano de hábito do precipitado do nitreto de alumínio cúbico, há consenso de que ele é fortemente coerente com pelo menos um plano cristalográfico (BIGLARI; BRAKMAN; MITTEMEIJER, 1995). Com base no que foi exposto até o momento e, considerando alguns dados que serão abordados de maneira sucinta nas próximas seções, acredita-se que no início do processo de nitretação a inibição da precipitação dos nitretos de ferro (Fe_4N e Fe_{2-3}N) provocada pelo alumínio, leva a supersaturação por nitrogênio de camadas suficientemente profundas, para que no momento em que ocorre a precipitação do composto metaestável, aqui denominado de $(\text{Fe}, \text{Al})_x\text{N}$, segundo o plano de hábito favorável na superfície do material, ele tende a desenvolver-se segundo esta orientação, o que retrata as diferentes direções ou ângulos

apresentados pelas agulhas. A aparente ortogonalidade entre as agulhas secundárias e, em alguns casos, até mesmo nas agulhas primárias pode ser explicada pelos planos de mesma família daquele no qual ocorreu a precipitação inicial (plano de hábito ferrita/nitreto)

As regiões em que o crescimento mostrou-se homogêneo pode ser devido a uma orientação na superfície em que o plano de hábito encontra-se paralelo a mesma, não sendo necessária a supersaturação elevada da matriz para que ocorra a nucleação e fazendo com que o nitreto $(Fe, Al)_xN$ nucleie em toda a superfície assim que o nitrogênio é disponibilizado. Esta nucleação deve ser sucedida então de uma difusão de nitrogênio através do precipitado, o composto metaestável $(Fe,Al)_xN$ aqui proposto, até uma nova camada do substrato ainda não alterado, todavia, devido ao plano ainda ser favorável a precipitação a mesma ocorre de forma generalizada novamente. A difusão limitada, ocorrida por tratar-se de um composto ordenado e com forte afinidade ao nitrogênio, também explica de maneira satisfatória a camada de menor espessura na região homogênea.

Nas figuras de 17 a 21 é possível observar a morfologia da camada em diversos pontos, bem como o efeito de diminuição da espessura das agulhas ao adicionar-se alumínio. Para amostras tratadas a 250 °C e 300 °C, na FIGURA 21 e FIGURA 20 respectivamente, não observa-se a formação da camada em toda a superfície da amostra, apenas em alguns grãos.

FIGURA 17 – MORFOLOGIA DAS CAMADAS COM TEORES CRESCENTES DE ALUMÍNIO NITRETADAS A 450 °C POR 4 h

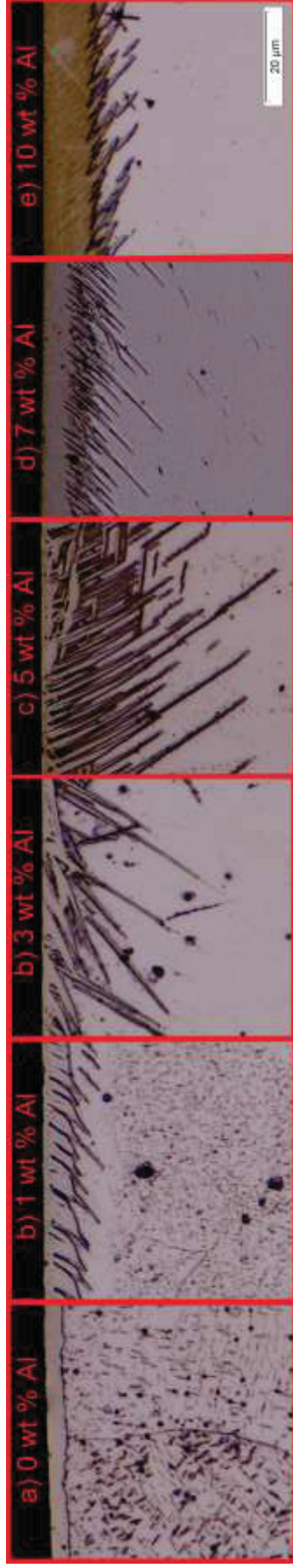


FIGURA 18 – MORFOLOGIA DAS CAMADAS COM TEORES CRESCENTES DE ALUMÍNIO NITRETADAS 400 °C POR 4 h



FIGURA 19 – MORFOLOGIA DAS CAMADAS COM TEORES CRESCENTES DE ALUMÍNIO NITRETADAS A 350 °C POR 4 h



FIGURA 20 – MORFOLOGIA DAS CAMADAS COM TEORES CRESCENTES DE ALUMÍNIO NITRETADAS A 300 °C POR 4 h



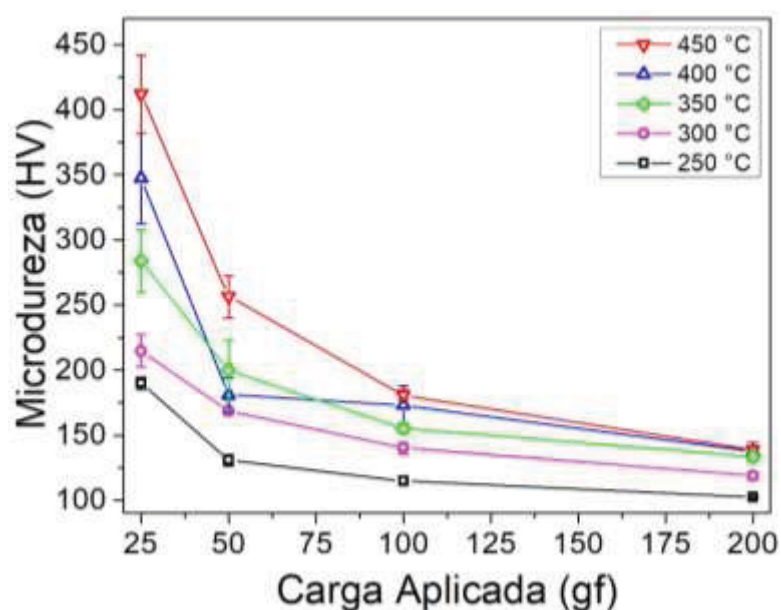
FIGURA 21 – MORFOLOGIA DAS CAMADAS COM TEORES CRESCENTES DE ALUMÍNIO NITRETADAS A 250 °C POR 4 h



4.2 DUREZA DAS SUPERFÍCIES NITRETADAS

Na FIGURA 22 são apresentados os valores das medidas de dureza realizadas com diversas cargas em amostras de ferro puro nitretadas. É possível observar o aumento da dureza com relação a amostra não tratada. Adicionalmente, devido a formação de uma camada de nitretos de ferro cada vez mais espessa em função da temperatura, como pode ser observado nas micrografias apresentadas anteriormente, observa-se um acréscimo no valor da dureza com a redução da carga. Os resultados indicam que o valor de dureza medido é influenciado pelo substrato e representa na realidade uma dureza da superfície composta pela camada tratada mais o substrato². A medida que a carga do ensaio aumenta a diferença entre as durezas de superfície diminui devido a maior influência do substrato no valor de dureza medido.

FIGURA 22 – a) DUREZA DE SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS DE FERRO PURO (0 wt % Al) NITRETADAS POR 4 h A DIVERSAS TEMPERATURAS.



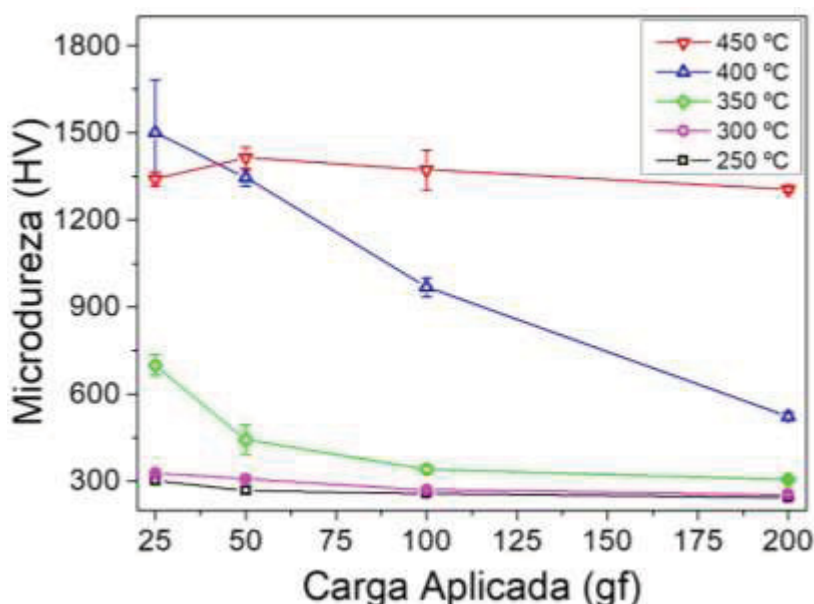
NOTA: Figura apresentando a dureza de superfície e a profundidade de penetração do indentedor em função da carga de ensaio das amostras sem alumínio (0 wt % Al).

Conforme discutido anteriormente, a adição de elementos como Cr, Ti e V (HOSMANI; SCHACHERL; MITTEMEIJER, 2005; JUNG et al., 2010) leva a

² Para uma camada homogênea depositada em um substrato, estimasse que o valor da medida de dureza não terá influência do substrato se a profundidade de indentação for menor que 1/10 da espessura da camada.

precipitação de nano cristais de nitretos, que contribuem de forma expressiva para o aumento da dureza das camadas tratadas. Este comportamento foi observado também para o alumínio, visto a microdureza das amostras com 10 wt % Al nitretadas a temperaturas de 400 °C e 450 °C observada na FIGURA 23 para cargas menores de ensaio, minimizando desta forma o efeito do substrato na medida, apresenta valores médios de 1500 HV_{0,025} e 1341 HV_{0,025}, respectivamente. O menor endurecimento observado nas demais amostras, tratadas a temperaturas mais baixas, deve-se ao fato de nestas temperaturas ter ocorrido a formação da camada da fase metaestável (Fe, Al)_xN menos espessa.

FIGURA 23 – a) DUREZA DE SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS COM 10 wt % Al NITRETADAS POR 4 h A DIVERSAS TEMPERATURAS.



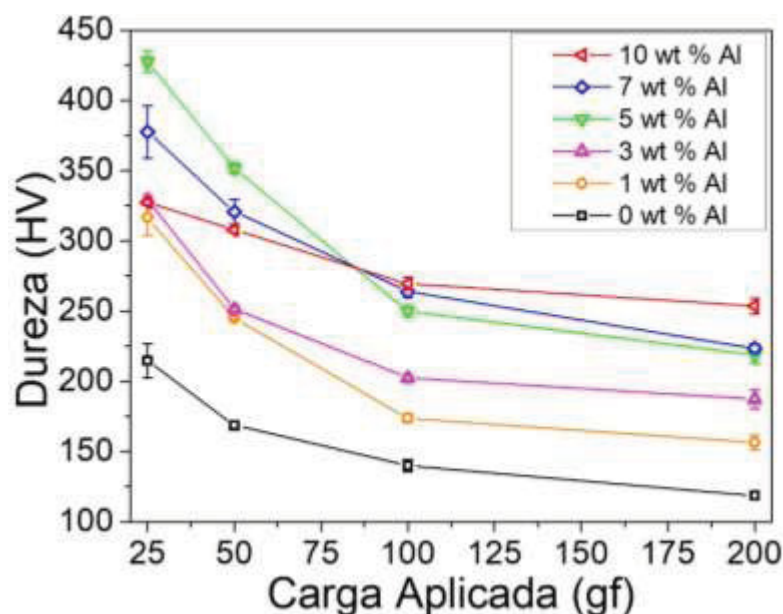
NOTA: Figura apresentando dureza das amostras com 10 wt % Al após o tratamento de nitretação. Atingiu-se valores de até 1500 HV_{0,025} para amostra tratada a 400 °C. O aparecimento de um patamar de dureza na mesma temperatura é um forte indicio de que ambos os pontos mediram dureza apenas da camada.

A amostra tratada a 350 °C apresentou camada com cerca de 1,3 µm, como podemos verificar a indentação com 25 gf chegou próximo a atravessar camada, enquanto as amostras de 400 °C e 450 °C apresentaram camada com espessura próximas a 15 µm e 10 µm na região contendo agulhas, alcançando valores aproximadamente 10 vezes maiores do que a primeira indentação e com isso medindo essencialmente a dureza da camada formada. Observações realizadas por MEV

identificaram camada com espessura próxima a $0,5\ \mu\text{m}$ na amostra de $300\ ^\circ\text{C}$ e não foi identificada camada contínua na amostra de $250\ ^\circ\text{C}$. É importante atentar para que tais valores são apenas orientativos no intuito de auxiliar o leitor a compreender as medições de microdureza. Devido a forma da camada (espessura não constante) não foi possível obter valores satisfatórios de medição da espessura das camadas propriamente ditas em todos os casos.

Ao analisarmos exclusivamente os dados da dureza de superfície do tratamento a $300\ ^\circ\text{C}$, apresentado na FIGURA 24, é possível observar que aparentemente o endurecimento da amostra com 5 wt % Al foi maior que das amostras com 7 e 10 wt % Al. Porém este efeito deve-se a menor espessura nas amostras com maior teor de alumínio, levando estas amostras a possuir uma espessura de camada, como pode ser observado nas figuras de 17 a 21 que medem aproximadamente $2\ \mu\text{m}$ e $1\ \mu\text{m}$ para amostras nitretadas com 7 e 10 wt % Al respectivamente e $3,5\ \mu\text{m}$ para amostra com 5 wt % Al

FIGURA 24 – a) DUREZA DE SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS COM DIVERSOS TEORES NITRETADAS A $300\ ^\circ\text{C}$ POR 4 h.

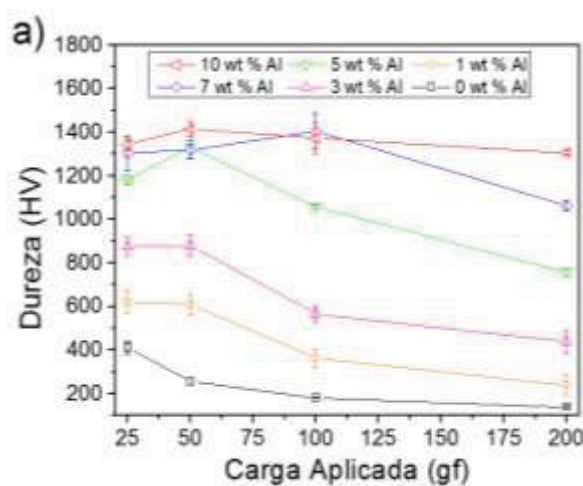


NOTA: Figura apresentando aparente maior endurecimento da amostra com 5 wt % Al nitretada a $300\ ^\circ\text{C}$, porém como discutido no texto este aparente maior endurecimento pode ser devido a maior espessura da camada para tal amostra.

Na FIGURA 25, são apresentados os valores de dureza de superfície para amostras com diferentes teores de Al tratadas a $450\ ^\circ\text{C}$. As durezas apresentam

valores aproximadamente constantes, mesmo para cargas mais altas, apresentado comportamento este ocorrido no caso das amostras de 5, 7 e 10 wt % Al. Este resultado é um indicativo de que a camada de compostos tem espessuras suficientemente grandes para reduzir significativamente a influência do substrato na medida de dureza.

FIGURA 25 – a) DUREZA DE SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS COM DIVERSOS TEORES NITRETADAS A 450 °C POR 4 h.



NOTA: Figura apresentando similaridade entre as durezas das amostras com 5, 7 e 10 wt % Al nitretadas a 450 °C por 4 h

Pode-se observar, também, que as camadas formadas para 5, 7 e 10 wt % Al tem dureza bastante semelhante, revelando certa independência da dureza com a composição do substrato nesta condição de tratamento. Outra informação importante que pode-se deduzir é que o tamanho de cristalito, que será visto adiante, aparentemente tem pouca influência no endurecimento.

Um compilado com durezas de superfície em função da composição ou da temperatura de todas as amostras é apresentado no apêndice 2.

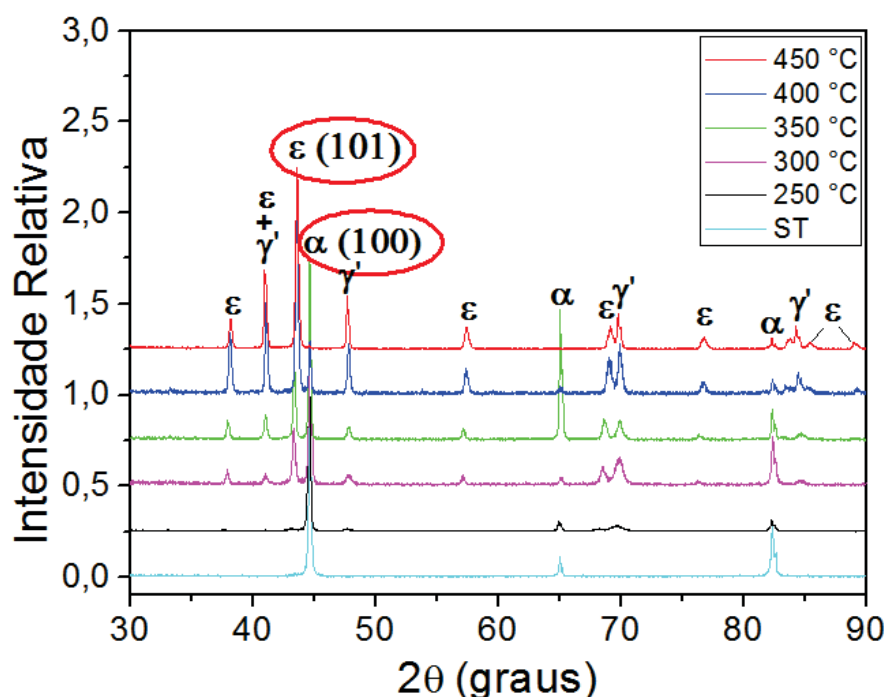
4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os difratogramas apresentados na

FIGURA 26 são referentes as amostras de ferro puro nitretadas a diferentes temperaturas, sendo o padrão de difração identificado por “ST”, nessa e em outras figuras, a amostra sem tratamento de nitretação e utilizada para referência do substrato. A primeira informação que pode-se obter a partir da figura é que as fases presentes são as mesmas para todas as temperaturas, sendo elas: o substrato de

ferro (α) devido a penetração do feixe de raios X a regiões suficientemente profundas que não tiveram sua microestrutura alterada devido ao enriquecimento por nitrogênio; o nitreto de ferro tipo Fe_4N (γ') por tratar-se da fase de menor composição de nitrogênio, desta forma tende a se formar após saturação da matriz ferrítica; e o nitreto de ferro tipo Fe_{2-3}N (ϵ) que ocorrem logo após a saturação do precipitado com faixa estreita de composição Fe_4N . Os símbolos entre parênteses representam o símbolo das fases no diagrama de Fe-N e foram utilizados nos gráficos dos difratogramas com o intuito de simplificar as informações apresentadas.

FIGURA 26 – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS DE FERRO PURO (0 wt % Al) NITRETADAS A DIVERSAS TEMPERATURAS POR 4 h.



NOTA: Figura apresentando os difratogramas das amostras com 0 wt % Al nitretadas que podem ser utilizadas como referência para comparativo do efeito do alumínio.

No mesmo difratograma pode-se acompanhar qualitativamente a evolução da espessura da camada, como explicaremos nos próximos parágrafos. A medida que há o aumento da temperatura de tratamento, aumentando desta forma o tempo de pulso ligado (t_{on}) e a difusividade do nitrogênio, a precipitação dos nitretos se desenvolve em menor tempo e de forma mais acentuada (camada mais espessa).

Em geral, para fins comparativos, considerando amostras de aço e os parâmetros utilizados na difração de raios X é esperado que a profundidade de

penetração do feixe de raios X seja de aproximadamente 3,5 a 10 μm a depender do ângulo de incidência, todavia é importante salientar que a maior parte da informação registrada no difratograma é referente apenas a uma fração desta espessura de penetração (CULLITY, 1978).

O gráfico da FIGURA 27 sintetiza o que foi descrito anteriormente, nele é possível observar a intensidade relativa do pico mais intenso de ferro (110) e do nitreto Fe_{2-3}N (101). A amostra de 250 °C apresentou a mesma intensidade do ruído no ângulo referentes ao nitreto, as amostras de 300 °C e 350 °C apresentam aumento progressivo nas intensidades dos picos de nitretos, todavia o pico de difração do ferro (110) ainda se mantém como o de maior intensidade. A partir de 400 °C há a inversão de pico de referência (de maior intensidade) e para 450 °C o pico de ferro (110) deixa de ser significativo. Indicando, neste caso em que as amostras são policristalinas ricas (quando não há direção cristalográfica preferencial), que houve o aumento da espessura da camada até atingir a profundidade de penetração do feixe neste ângulo.

FIGURA 27 – INTENSIDADES RELATIVAS DOS PICOS REFERENTES AO Fe (110) E Fe₂₋₃N (101) DAS AMOSTRAS DE FERRO PURO (FIGURA 26)

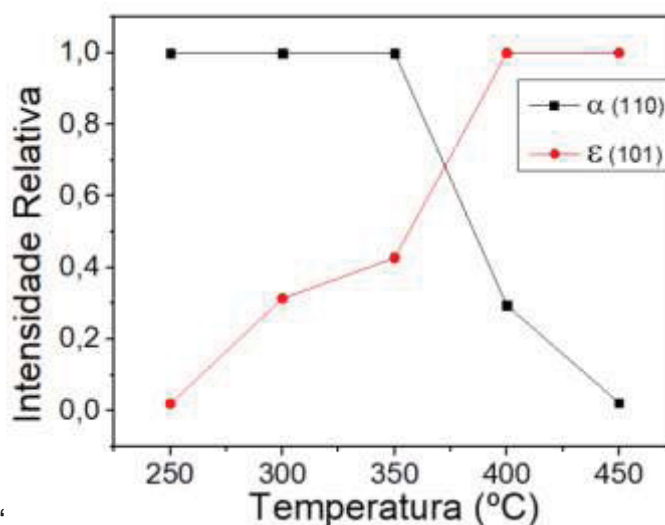
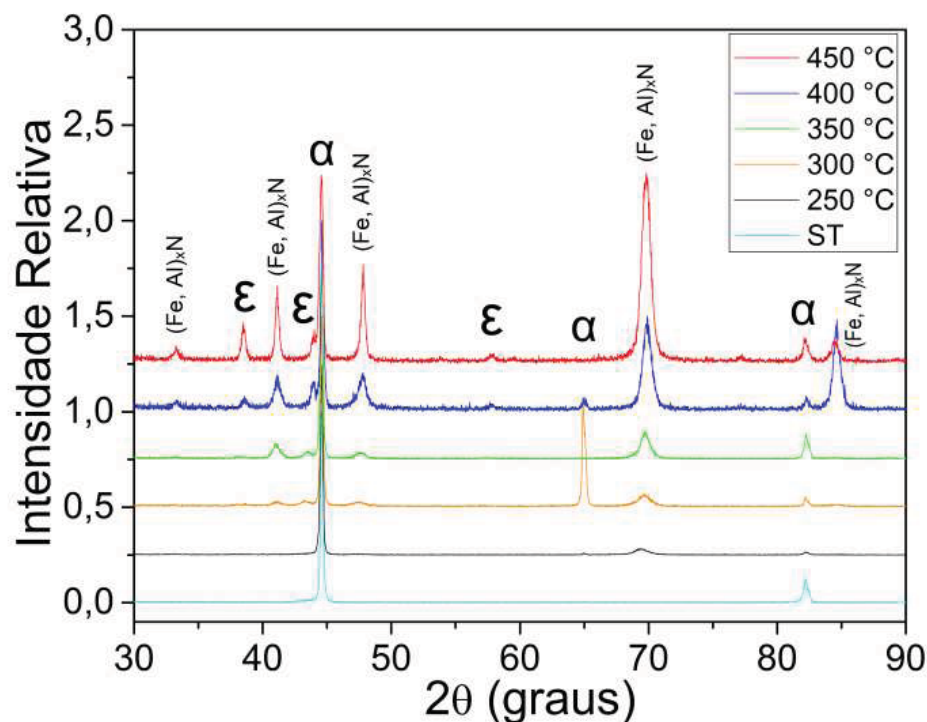


FIGURA 26'

NOTA: Figura apresentando correlação entre intensidades apresentadas nos difratogramas e espessura da camada devido a penetração do feixe de raios X.

A adição de 1 % de alumínio em peso reduziu significativamente a intensidade dos picos de Fe₂₋₃N, lembrando que para amostras sem adição de alumínio o pico de Fe₂₋₃N no plano (101) era o mais intenso para amostras tratadas a 400 °C e 450 °C, possivelmente em virtude do alumínio reprimir a precipitação dos nitretos de ferro, sendo necessária uma supersaturação maior para vencer a energia para nucleação da nova fase. Há também forte evidência da formação da fase metaestável descrita como (Fe, Al)_xN já citada por Meka et al., (2012), neste estudo e na FIGURA 28 denotada como (Fe, Al)_xN. Na composição de 1 wt % Al o pico da fase (Fe, Al)_xN encontra-se em posições muito semelhantes à do nitreto de ferro Fe₄N. No decorrer do estudo, outros indícios foram encontrados que fortalecem a hipótese de que este pico trata-se de (Fe, Al)_xN. Ademais, é possível identificar novamente o pico de ferro em todas as temperaturas, apesar de que é preciso ter cuidado em virtude de que tais amostras já não se mostram policristalinas ricas.

FIGURA 28 – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS COM 1 wt % Al NITRETADAS A DIFERENTES TEMPERATURAS POR 4 h.

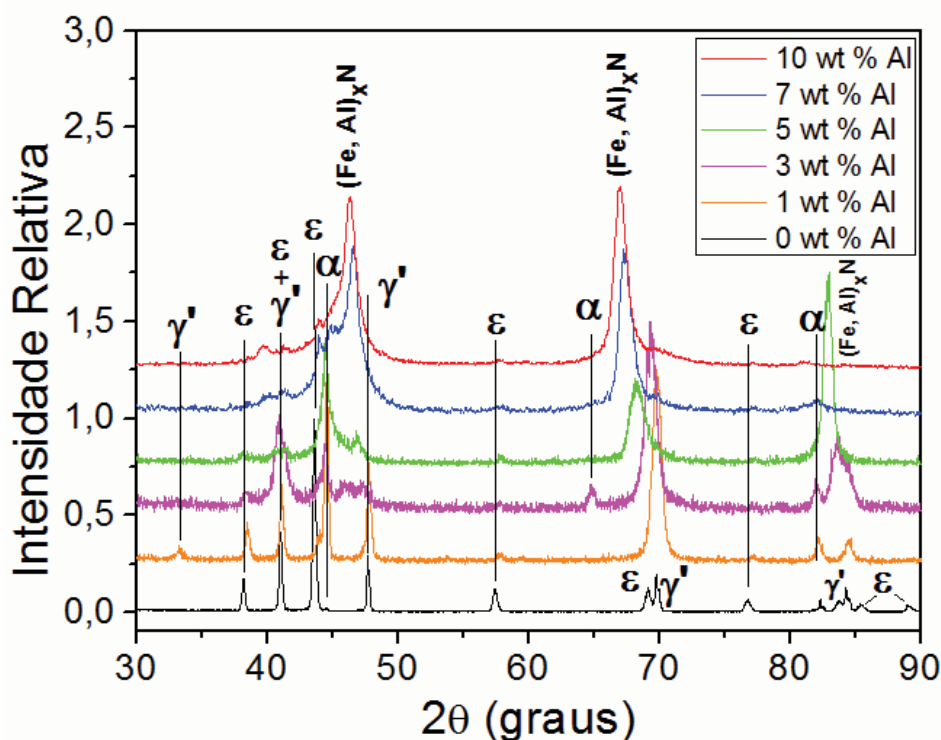


NOTA: Figura apresentando os difratogramas das amostras com 1 wt % Al, destaque para o reaparecimento dos picos referentes ao ferro e também o aparecimento de uma fase aqui designada como $(\text{Fe, Al})_x\text{N}$.

Não há consenso referente a posição dos picos de nitreto de alumínio cúbico, entre autores há variação no parâmetro de rede entre 3,94 Å (PDF nº 01-088-2250) a 4,36 Å (PDF nº 01-080-0010). As amostras que mais se aproximaram de um pico já catalogado como sendo de Nitreto de Alumínio Cúbico foram as amostras com 7 wt % Al, que apresentaram parâmetro de rede próximo a 3,93 Å.

Ao analisar o gráfico com difratogramas das amostras nitretadas a 450 °C (FIGURA 29), temperatura esta em que a espessura da camada foi maior, favorecendo assim a sua identificação, é possível verificar que houve aumento do parâmetro de rede do referido nitreto metaestável em função do teor de alumínio. Isto é um forte indício de que a formação do $(\text{Fe, Al})_x\text{N}$ tem uma estrutura que desloca-se entre o Fe_4N e o nitreto de alumínio cúbico.

FIGURA 29 – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS NITRETADAS A 450 °C POR 4 h COM DIFERENTES TEORES DE ALUMÍNIO.



NOTA: Figura apresentando os difratogramas das amostras nitretadas a 450 °C evidenciando o deslocamento do pico associado ao $(\text{Fe, Al})_x\text{N}$ de acordo com o teor de alumínio

Acredita-se então que nas amostras de menor teor de alumínio este elemento ocupa, de forma substitucional, os locais onde normalmente encontraria-se ferro na fase Fe_4N , gerando, de forma análoga a fase aqui proposta, uma fase metaestável $(\text{Fe, Al})_x\text{N}$, onde a estrutura cristalina e o valor de "x" são mais próximos da estequiometria da fase Fe_4N . Entretanto nas amostras com maior teor de alumínio é possível que o ferro venha a ocupar os sítios destinados ao alumínio na fase metaestável de nitreto de alumínio cúbico, dando origem então a fase proposta $(\text{Fe, Al})_x\text{N}$, onde a estrutura cristalina e o valor de "x" são mais semelhantes ao do Nitreto de Alumínio Cúbico.

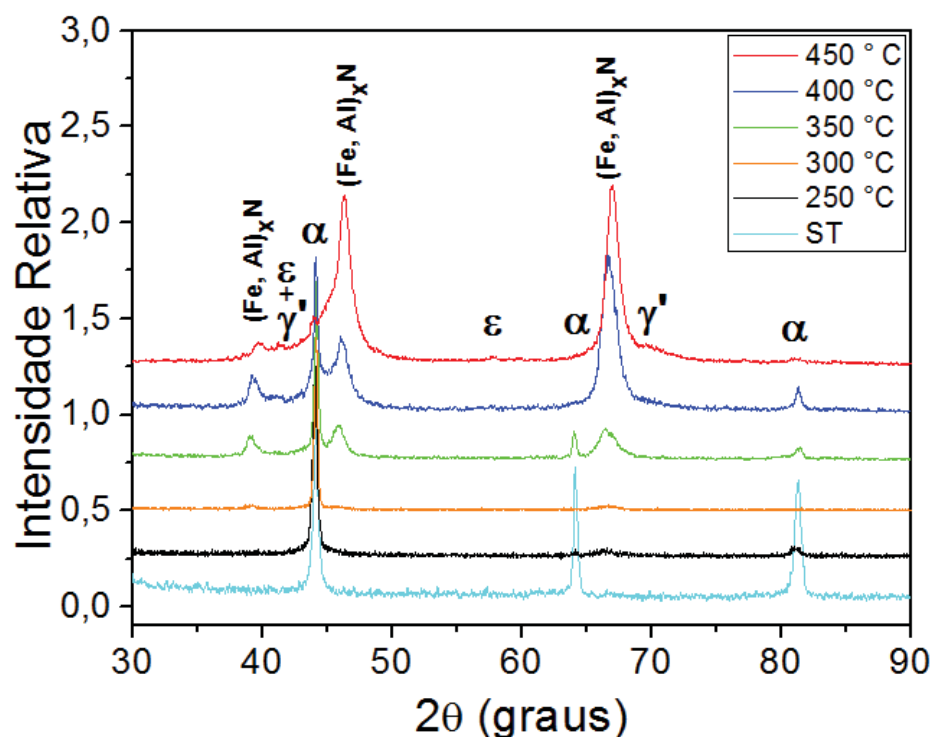
Comparando-se as medidas apresentadas na TABELA 1 com as medidas do parâmetro de rede antes do tratamento de nitretação por plasma (apresentado a frente na TABELA 4), a diferença de 0,15 Å entre a amostra contendo 1 wt % Al em relação a amostra com 10 wt % Al apresentada pelas amostras nitretada representa uma expansão cinco vezes maior, indicando que este aumento no parâmetro de rede após a nitretação não é correlato a aquele promovido pela expansão do alumínio na ferrita.

TABELA 1 – PARÂMETRO DE REDE (Å) DA FASE (Fe,Al)_xN, MEDIDA NO PLANO (220)

	Teor de Alumínio (wt %)				
Temp. (°C)	1	3	5	7	10
250	3,825	3,844	3,888	3,932	3,974
300	3,815	3,844	3,884	3,925	3,969
350	3,811	3,841	3,892	3,936	3,968
400	3,804	3,826	3,887	3,925	3,960
450	3,807	3,829	3,877	3,926	3,946

Ao analisarmos apenas as amostras com 10 wt % Al nitretadas a diferentes temperaturas, é possível observar o deslocamento do pico referente ao plano (220) da fase de (Fe, Al)_xN para ângulos gradativamente maiores (indicando a redução das distâncias interplanares), principalmente nas temperaturas de 400 °C e 450 °C. É possível que este deslocamento esteja associado a ocorrência da formação de picos de nitreto de ferro, atrelado a descaracterização do regime de paraequilíbrio, através da decomposição da fase (Fe, Al)_xN, isto seria devido a alta temperatura, onde estaria ocorrendo a movimentação dos elementos substitucionais e precipitação das fases de equilíbrio. Tanto o deslocamento quanto a possível precipitação de Fe₄N podem ser observadas com maior clareza na FIGURA 30.

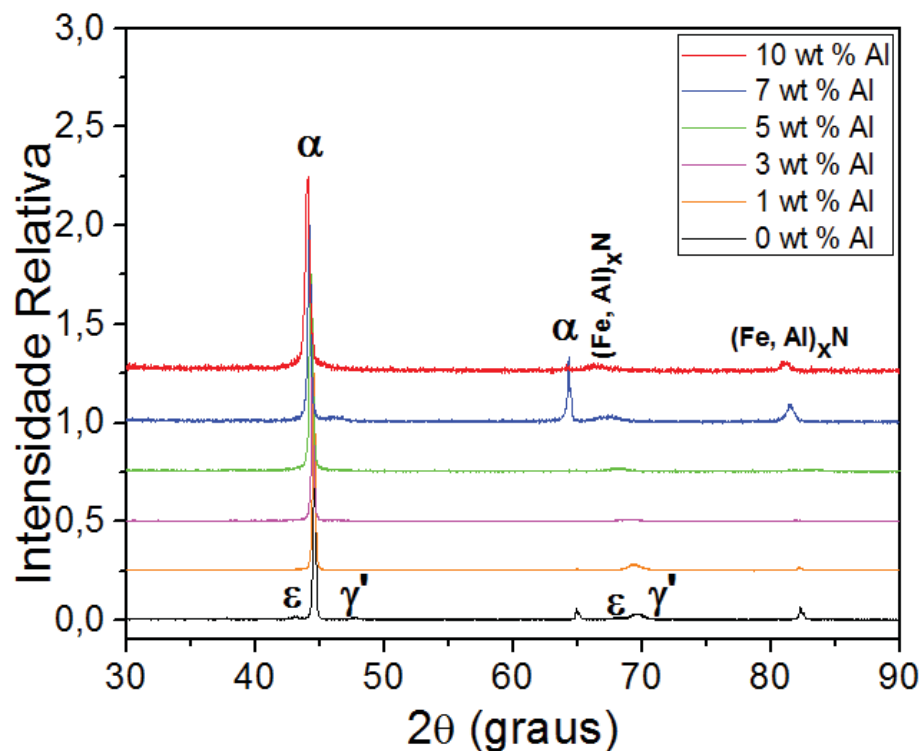
FIGURA 30 – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS COM 10 wt % Al NITRETADAS A DIFERENTES TEMPERATURAS POR 4 h.



NOTA: Figura apresentando a variação da posição dos picos associados ao $(\text{Fe, Al})_x\text{N}$ em função da temperatura e possível precipitação dos nitretos de ferro e descaracterização do regime de paraequilíbrio.

A baixa energia de nucleação da fase $(\text{Fe, Al})_x\text{N}$, possibilitando sua formação desde baixas temperaturas, pode ser atestada pelos padrões de difração das amostras tratadas a 250 °C apresentados na FIGURA 31, onde houve a precipitação da fase $(\text{Fe, Al})_x\text{N}$ em todas as composições estudadas, bem como supressão dos nitretos de ferro. Ademais, tal comportamento indicou também que não foi possível atingir regimes de supersaturação sem que ocorresse precipitação de nitretos do elemento substitucional conforme ocorre nos aços inoxidáveis (MINGOLO; TSCHIPTSCHIN; PINEDO, 2006) onde é possível verificar a existência de fases supersaturadas conhecidas como austenita ou martensita expandida ao nitrogênio sem que ocorra precipitação de Nitretos de Cromo.

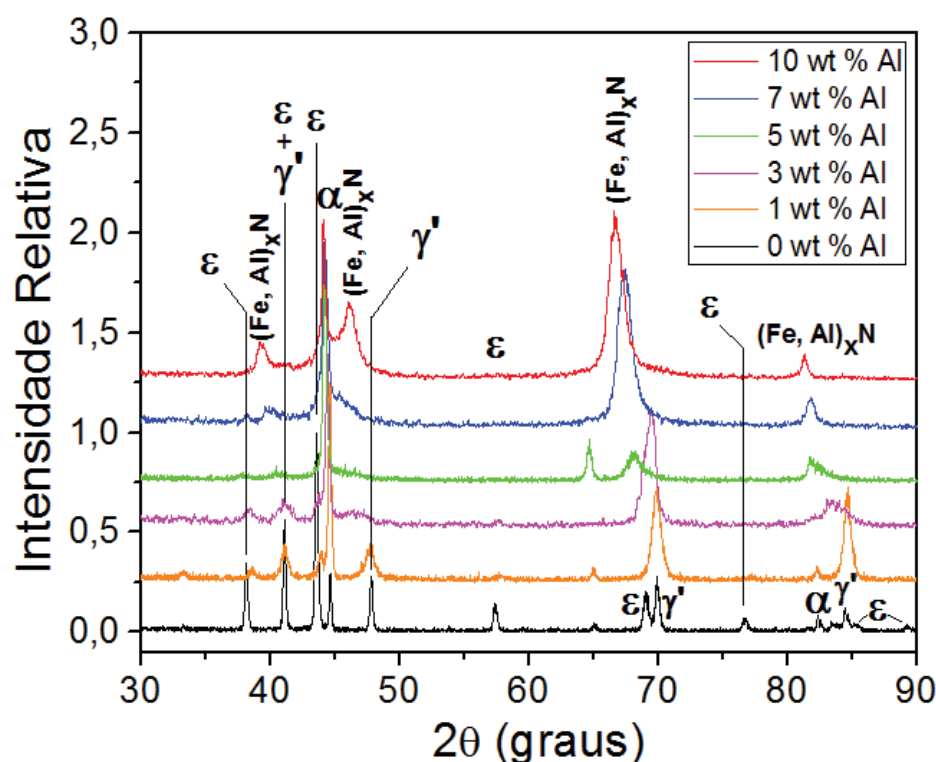
FIGURA 31 – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS NITRETADAS A 250 °C POR 4 h COM DIFERENTES TEORES DE ALUMÍNIO.



NOTA: Figura apresentando a formação da fase metaestável aqui proposta para as amostras que continham alumínio em solução sólida mesmo nas menores temperaturas de tratamento estudadas (250 °C)

Nos padrões de difração para as amostras nitretadas a 400 °C, apresentado na FIGURA 32, consta a particularidade de aparecer, além dos picos da fase que acredita-se ser $(\text{Fe, Al})_x\text{N}$, também os picos de difração referentes ao plano (110) da ferrita, permitindo então a análise mais sucinta do deslocamento dos picos como feito no apêndice 1 para as amostras antes do tratamento.

FIGURA 32 – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS NITRETADAS A 400 °C POR 4 h COM DIFERENTES TEORES DE ALUMÍNIO.

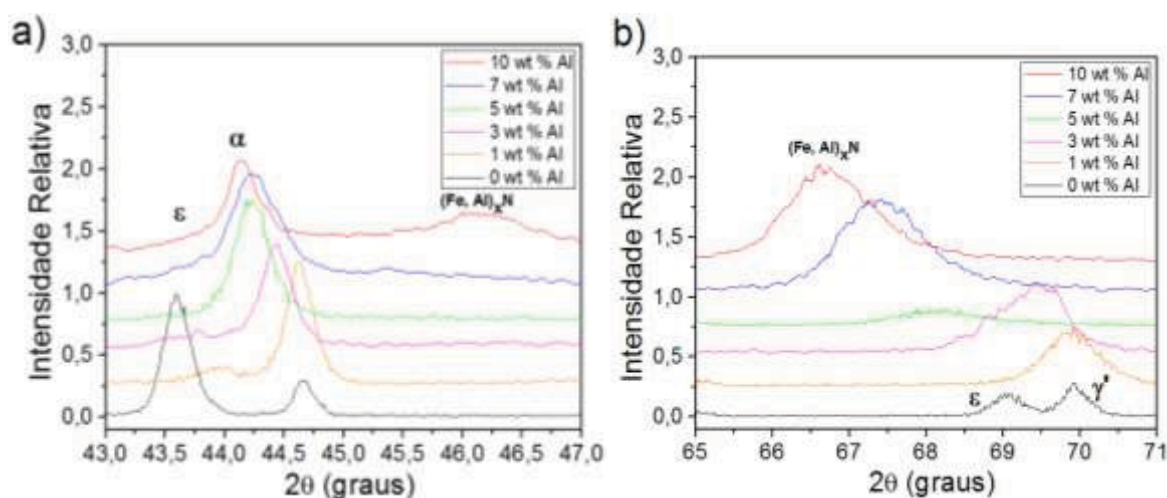


NOTA: Figura apresentando a presença do pico referente a fase ferrítica mesmo após o tratamento.

Na FIGURA 33 é apresentado um detalhe dos difratogramas da FIGURA 32 entre os ângulos de a) 43° e 47°, onde é possível observar o aumento no parâmetro de rede devido a adição do alumínio em solução sólida, semelhante ao feito na TABELA 4, apresentada no apêndice 1 desta forma é possível supor que apesar do precipitado conter de 20 a 30 % atômica de nitrogênio como será visto adiante o alumínio manteve-se nas mesmas proporções na matriz ferrítica do material. Indicando que a transformação ocorre de forma a consumir frações bastante definidas dos elementos em questão.

Porém é possível que este pico seja devido a penetração suficientemente profunda de forma a difração ocorrer também no substrato, entretanto ainda assim este fato indica que não ocorreu difusão do alumínio do substrato para a camada de nitretos durante o tratamento empobrecendo a região inferior a camada.

FIGURA 33 – DETALHE DOS DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS NITRETADAS A 400 °C POR 4 h COM DIFERENTES TEORES DE ALUMÍNIO.



NOTA: Figura apresentando em detalhe o a) deslocamento do pico da ferrita b) deslocamento do pico de $(\text{Fe, Al})_x\text{N}$ das amostras nitretadas a 400 °C

Os picos referentes a fase $(\text{Fe, Al})_x\text{N}$ mostraram-se também notoriamente mais largos, este alargamento é indicativo de cristais nanométricos (CHANG, et al., 2014), e isto deve-se a reduzida energia necessária para nucleação desta fase coerente na matriz ferrítica. O alargamento principalmente do pico referente ao plano (220) de maior intensidade é mais fácil de identificar e tratar, possibilitou estimar uma redução no tamanho de cristalito a medida que aumenta-se o teor de alumínio. De acordo com o descrito por Jung et al. (2010), este comportamento deve-se ao maior teor de alumínio propiciar mais pontos favoráveis a nucleação, levando então a núcleos menores.

Os dados da estimativa do tamanho de cristalito, apresentados na TABELA 2, mostram ainda uma possível relação entre tamanho de cristalito e temperatura de tratamento, demonstrando que, possivelmente devido a maior mobilidade do nitrogênio, ocorre a nucleação de cristalitos maiores, ou que tal mobilidade permitiu o coalescimento dos precipitados.

TABELA 2 – TAMANHO DE CRISTALITO, EM nm, ESTIMADO PELA LARGURA DO PICO REFERENTE AO PLANO (220) DO $(\text{Fe,Al})_x\text{N}$ EM FUNÇÃO DOS PARÂMETROS DE TRATAMENTO

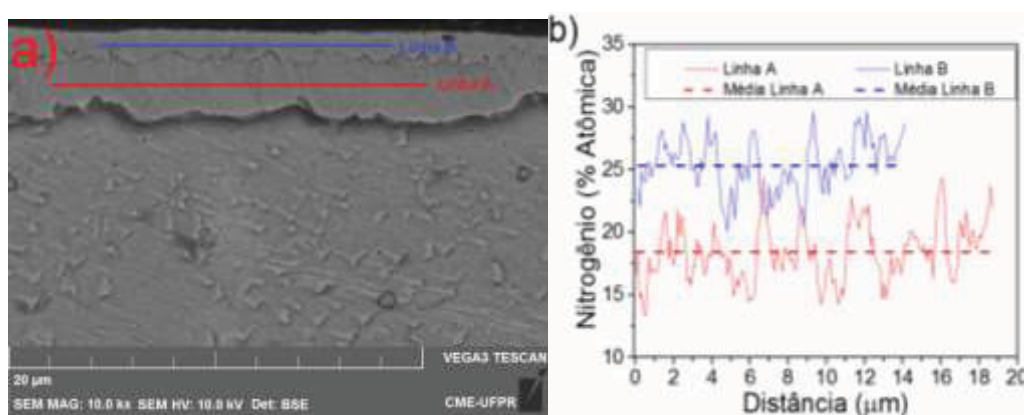
Temp. (°C)	Teor de Alumínio (wt %)				
	1	3	5	7	10
250	8,8	6,2	7,8	4,3	4,9
300	9,6	7,2	10	11,2	5,9
350	14,8	6,8	8,4	15,2	6,4
400	16,8	15	11,1	15,4	9
450	17,3	15,4	10,4	20,59	11,5

4.4 EDS e WDS

Apesar de não ser o método mais indicado para medições de elementos de baixo peso atômico como Boro, Nitrogênio e Carbono, o EDS foi a solução disponível para analisar, ao menos de maneira qualitativa, as composições químicas das camadas formadas. No intuito de buscar respostas mais precisas utilizou-se também da técnica de WDS, sendo esta mais apropriada para tais elementos.

Conforme descrito na seção de análise metalográfica, a amostra tratada por 4 h a 450 °C sem alumínio em solução sólida apresentou o que parecem ser duas camadas distintas. Ao efetuar medições nas linhas dispostas na FIGURA 34 a) na média verificou-se duas estequiometrias distintas.

FIGURA 34 – a) LOCAL DA MEDIÇÃO E b) EDS EM LINHA NA AMOSTRA DE FERRO PURO (0 wt % Al) NITRETADA A 450 °C POR 4 h



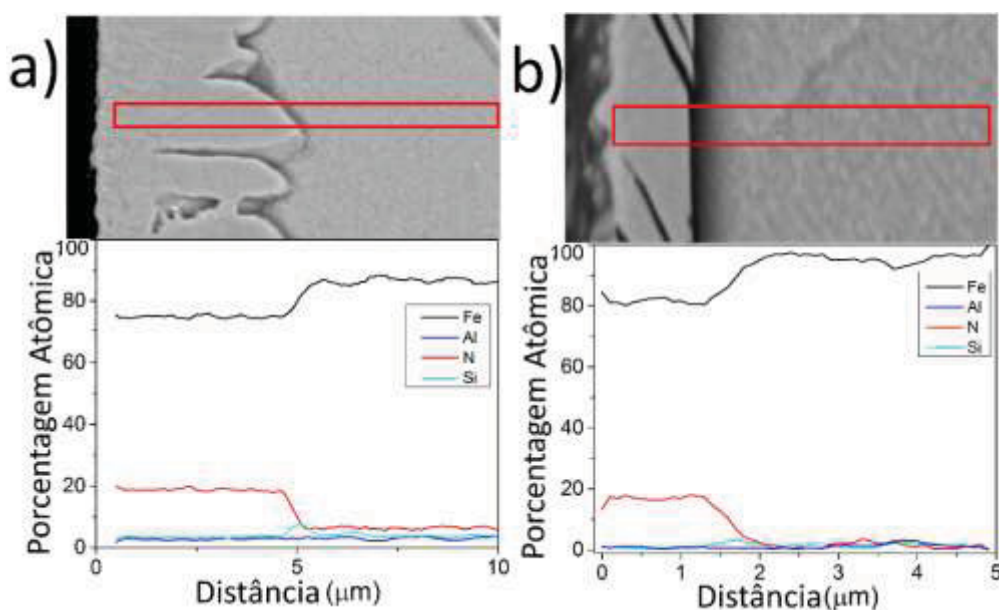
NOTA: Figura apresentando a) o local da medida de EDS e b) o perfil de concentração do nitrogênio das amostras sem alumínio em solução sólida (0 wt % Al).

De acordo com a média da linha apresentada na FIGURA 34 (b) a Linha A, na da camada interna, apresenta estequiometria próxima ao nitreto de ferro tipo Fe_4N , e

na camada superior, representada pela Linha B, apresentou estequiometria próxima a do nitreto de ferro tipo Fe_3N , o que é coerente com o esperado para esta condição. O grande desvio padrão das análises pode ser atribuído ao volume de interação do feixe de elétrons ser da ordem de grandeza da espessura da camada que está sendo medida, desta forma em alguns pontos há contribuição de ambas as camadas ou camada-substrato na medição. A presença de ambas as fases é confirmada pela coincidência dos picos de difração de raios X discutido anteriormente na FIGURA 26.

O perfil de concentração apresentado na FIGURA 35, para amostras com 1 wt % Al em solução sólida, apresenta um patamar com teor contínuo com 20 at % de nitrogênio e com espessura de aproximadamente 5 μm e 1,5 μm para as amostras nitretadas por 4 h a 450 °C e 400 °C, respectivamente, sendo mais um indício no sentido de confirmar a hipótese de que as amostras com menor teor de alumínio proporcionam a formação de uma fase $(\text{Fe}, \text{Al})_x\text{N}$ semelhante ao nitreto de ferro Fe_4N . Não foram encontrados teores de nitrogênio com composição maior que a demonstrada na FIGURA 35, indicando que os picos pouco intensos da fase Fe_{2-3}N identificados nos difratogramas destas amostras tratam-se efetivamente de um volume pouco expressivo desta fase no material.

FIGURA 35 – a) LOCAL DA MEDIÇÃO DO EDS EM LINHA E b) CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO DAS AMOSTRAS COM 1 wt % Al NITRETADAS A A) 450 °C E B) 400 °C POR 4 h.

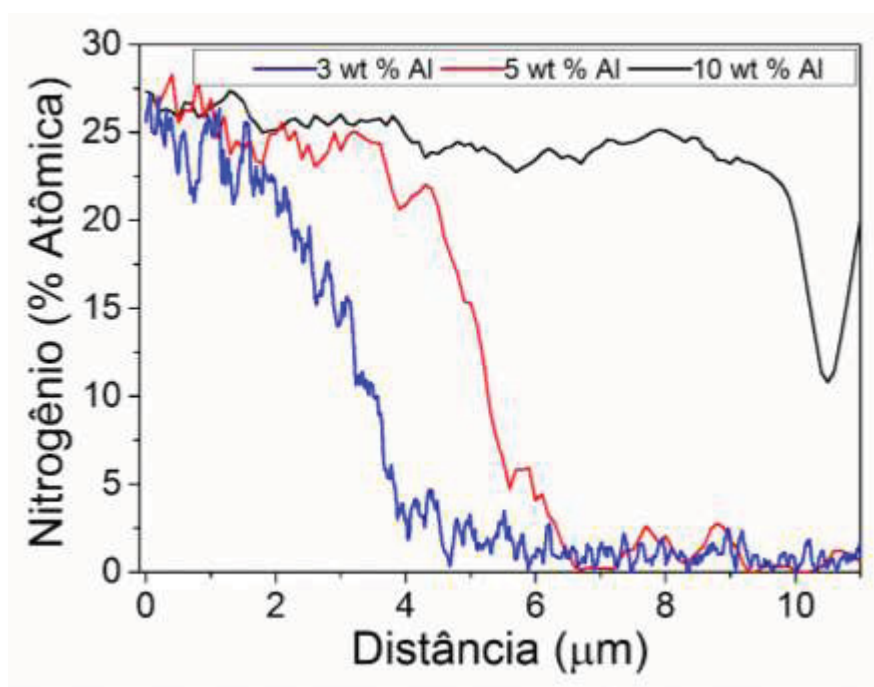


NOTA: Figura apresentando o patamar contínuo de aproximadamente 20 at % de nitrogênio na camadas das amostras nitretadas a 450 °C e 400 °C por 4 h.

A partir da posição de 5 μm é apresentado outro patamar com aproximadamente 6 at % de nitrogênio que deve ser desconsiderado, pois constatou-se tratar-se de um limite da técnica/equipamento ao quantificar o nitrogênio a partir do ruído. É importante salientar que a medição da linha foi feita em mais de uma região para verificar a repetibilidade, todavia as medidas aqui apresentadas representam apenas uma das linhas, sendo assim os valores de espessura representados pela camada não fazem jus a média da amostra. Outra informação importante a ser salientada é que as medidas da amostra tratada a 450 °C e 400 °C foram efetuadas em equipamentos diferentes.

Ao aumentar-se gradativamente o teor de alumínio em solução sólida nas amostras observou-se que o teor de nitrogênio na camada também subiu de forma similar para todas, atingindo na parte mais externa concentrações próximas a 28 at % com gradiente no interior da camada até concentrações de cerca de 22 at % como pode ser observado na FIGURA 36.

FIGURA 36 – PERFIS DE CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO NA CAMADA PARA AMOSTRAS COM DIVERSOS TEORES DE ALUMÍNIO NITRETADAS A 450 °C POR 4 h.



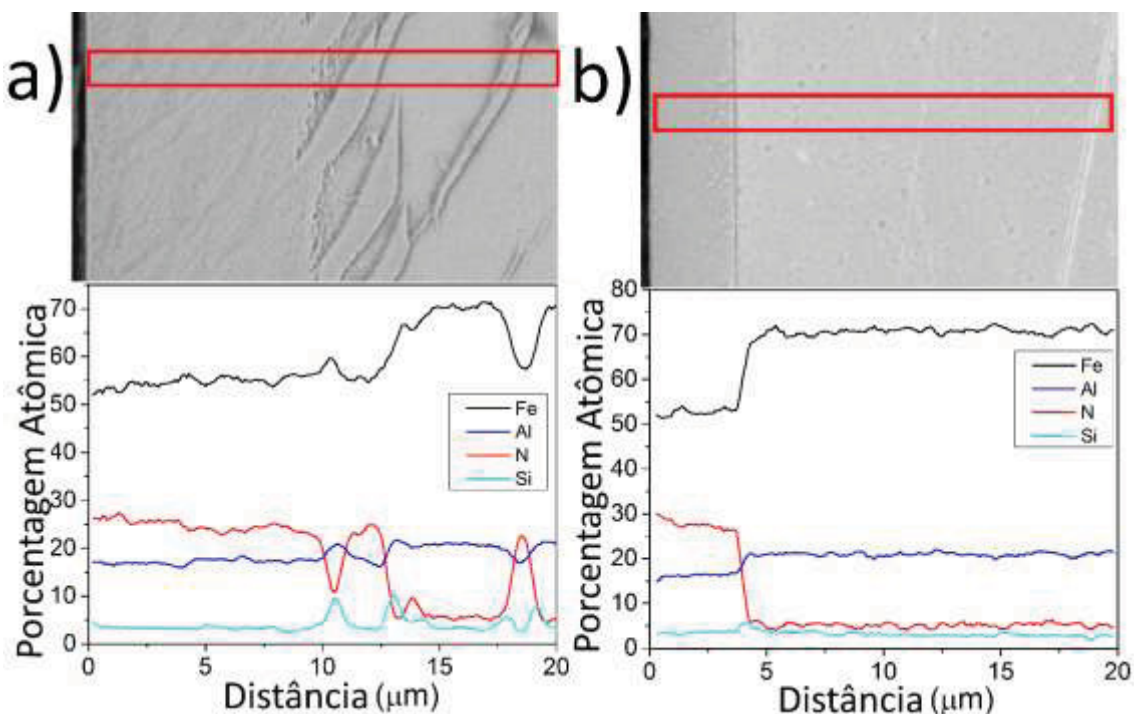
NOTA: Figura apresentando perfil semelhante de nitrogênio na camada para diversos teores de alumínio em solução sólida.

Devido a dificuldades técnicas promovidas pela pequena espessura na camada não foi possível mensurar de forma satisfatória, e confiável, as composições químicas

da amostra tratada por 4 h a 300 °C com 10 wt % Al. Todavia, nas medições observou-se uma tendência de concentração semelhante as amostras tratadas a 450 °C. A aparente repetição das concentrações aliada aos difratogramas apresentados, são indicativos de que o fenômeno observado não é unicamente para a temperatura de 450 °C, ou seja, trata-se de um tratamento de fato em paraequilíbrio. A amostra com mesmo teor de alumínio e nitretada a 250 °C não permitiu medidas de concentração devido a descontinuidade e espessura da camada.

A análise do perfil de composição química das duas morfologias (FIGURA 37), apresentou ligeira diferença no teor máximo de nitrogênio medido, todavia dadas as limitações da técnica não é possível afirmar categoricamente que as diferenças são promovidas por algum fenômeno físico ou químico. Apesar da ligeira diferença no teor máximo de nitrogênio, ambas apresentaram o gradiente de nitrogênio observado em outras concentrações e temperaturas, descrevendo então certa semelhança no comportamento químico de ambas morfologias.

FIGURA 37 – LOCAIS DAS MEDIÇÕES DO EDS EM LINHA E CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO DA AMOSTRA COM 10 wt % Al NITRETADAS A 450 °C POR 4 h NA A) CAMADA NA FORMA DE AGULHAS E B) NA CAMADA COM CRESCIMENTO PLANAR.



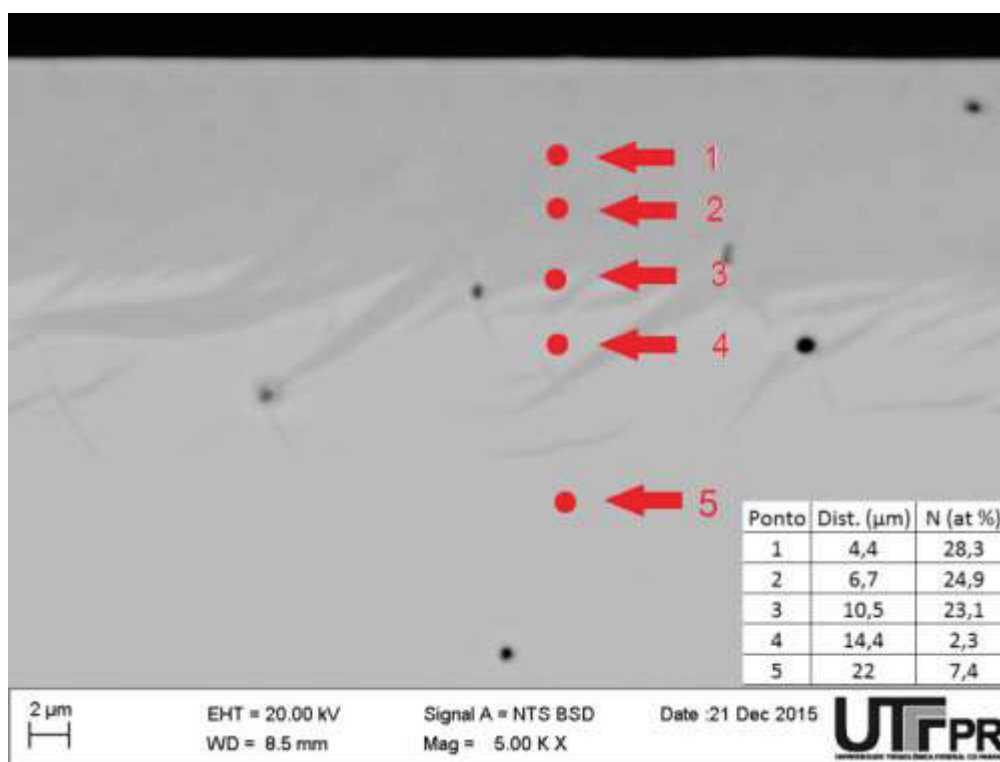
NOTA: Figura apresentando os perfis de concentração de nitrogênio semelhantes para ambas morfologias de camada encontradas (na forma de agulhas e camada plana).

A diferença entre o teor de nitrogênio e alumínio aliada aos difratogramas desta amostra que apresentam muito pouca ou nenhuma formação de fases como Fe_4N e Fe_{2-3}N , são fortes indicativos de que as condições estudadas estão fora do equilíbrio, visto que caso a formação da fase AlN ocorresse de forma estequiométrica, era esperado que as porcentagens atômicas de nitrogênio e alumínio fossem iguais devido a praticamente inexistente solubilidade do ferro no nitreto de alumínio, caso a camada fosse composta somente de AlN . Ou ainda, deveria apresentar picos referentes a ferrita ou nitretos de ferro caso a camada fosse bifásica. Novamente pode-se afirmar que o ferro está participando na posição substitucional do alumínio, do precipitado de $(\text{Fe}, \text{Al})_x\text{N}$ de forma semelhante ao verificado por Jung et al. (2010) para $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ou Chawla; Holec; Mayrhofer (2014) para $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}_x$.

O WDS foi necessário devido a ineficiência das medidas de nitrogênio por EDS em valores abaixo de 6 % atômico. A melhor resolução do WDS, devido a uma série de aparatos que visam medir o comprimento de onda específico, neste caso, do nitrogênio, permitiu analisar também a região onde não há camada de compostos.

Nos grãos onde havia a camada de nitretos na forma de agulhas, foi possível observar que nas proximidades de onde ocorre a precipitação há um empobrecimento do nitrogênio em solução sólida. Esta observação foi possível devido a medição do sinal do nitrogênio dos pontos de 1 a 5 da FIGURA 38. A medição do nitrogênio nos pontos 1, 2 e 3 que estão situados a profundidade de 4,4; 6,7 e 10,5 μm , respectivamente, apresentaram sinal de intensidade de 1298 (28,3), 1149 (24,9) e 1064 cps/ μA (23,1 at %), o valor entre parênteses representa o cálculo do nitrogênio em porcentagem atômica. O valor encontrado está em conformidade com o que foi medido por EDS na camada.

FIGURA 38 – LOCAL DA MEDIÇÃO NA CAMADA NA FORMA DE AGULHAS E PONTOS DE MEDIÇÃO DE WDS NA AMOSTRA COM 10 wt % Al NITRETADA A 450 °C POR 4 h.



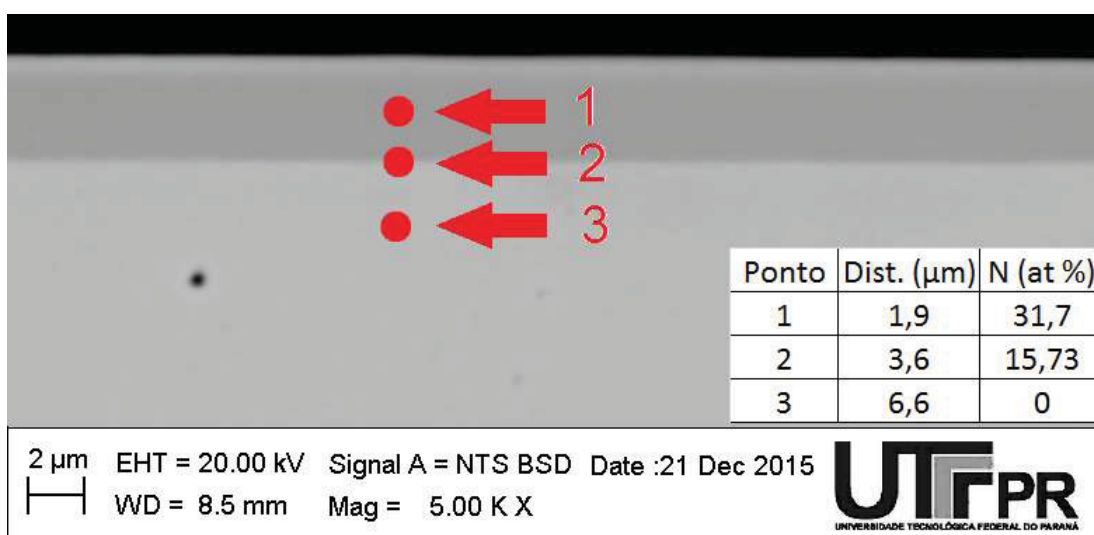
NOTA: Figura apresentando os resultados de medição de nitrogênio por WDS e demonstrando o possível empobrecimento nas regiões próximas aos precipitados e supersaturação na camada abaixo dos precipitados.

Todavia os pontos 4 e 5 apresentaram comportamento bastante distinto do relatado na literatura (MEKA et al., 2012). Localizado a 14,4 μm da superfície e entre os precipitados na forma de agulha, o ponto 4 apresentou intensidade de 108 (2,3 at %) o que é significativamente menor do que o ponto 5, localizado a 22 μm que apresentou intensidade de 342 cps/μA (7,4 at %), apontando que os precipitados aparentemente incorporam o nitrogênio presente localmente. Além do mais, permite supor que a presença de cerca de 10 wt % de alumínio na amostra suprime a precipitação de outros nitretos, permitindo um limite de pelo menos 7,4 at % de Nitrogênio em solução sólida. O ponto seguinte foi medido a 33,5 μm e apresentou intensidade dentro do ruído.

Entretanto, mais medidas nesta condição são necessárias no intuito de eliminar possíveis influências geradas por precipitados abaixo da superfície e que podem estar dentro da zona de interação do feixe de elétrons, mascarando os resultados, bem como para verificar a repetibilidade das medições.

Ao analisar a mesma amostra em uma região diferente, onde os nitretos apresentam de forma contínua e com interface plana, foi apurado um comportamento distinto no substrato. O ponto 1 da FIGURA 39, localizado a 1,9 μm da superfície, aproximadamente no centro da camada, apresentou intensidade de 1462 cps/ μA (31,7 at %), no ponto 2, na interface localizada a 3,6 μm , verificou-se intensidade de 726 cps/ μA (15,73 at %), e no ponto 3, disposto a 6,6 μm de profundidade, a intensidade estava dentro do ruído, aparentando não haver solução sólida significativa de nitrogênio abaixo dos precipitados, ao menos em distâncias que a técnica de WDS permite sondar (resolução espacial de aproximadamente 2 μm).

FIGURA 39 – LOCAL DA MEDIÇÃO NA CAMADA HOMOGÊNEA E PONTOS DE MEDIÇÃO DE WDS NA AMOSTRA COM 10 wt % Al NITRETADA A 450 °C POR 4 h.



NOTA: Figura apresentando os resultados de medição por WDS da camada homogênea e indicando aparentemente que não houve supersaturação abaixo desta camada.

Do conhecimento do autor, exceto no caso em que o crescimento do nitreto de alumínio dá-se por deposição (CHOUDHARY; MISHRA; HUBLI, 2014), esta morfologia não foi relatada na literatura até o presente momento para nitretação de ligas de ferro com alumínio em solução sólida, ela é típica de elementos com forte interação com nitrogênio como visto em Moradshahi et al., (2006), ou para o alumínio apenas quando o mesmo está em solução sólida no ferro com elevada densidade de discordâncias (trabalhado a frio) (BIGLARI et al., 1993) que favorecem a precipitação do nitreto de alumínio cúbico. Uma hipótese já apresentada anteriormente para explicar este resultado seria que o plano de coerência entre o nitreto cúbico e a ferrita

estaria paralelo a superfície, tendo esta região um papel semelhante as discordâncias já estudadas e que permitiriam a formação dos nitreto de alumínio cúbico ou no nosso caso, de paraequilíbrio, o $(\text{Fe, Al})_x\text{N}$. Medidas de EBSD estão previstas para tentar detectar tais relações de orientação e devem ser parte do doutorado do autor.

5 CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 CONCLUSÃO

Através da análise dos resultados obtidos, com base na fundamentação teórica e, tendo em vista o comparativo com resultados executados por diversos autores que realizaram trabalhos em condições análogas as aqui tratadas, é possível enunciar algumas conclusões:

- A nitretação por plasma a baixa temperatura de ligas de ferro com alumínio em solução sólida pode levar a duas morfologias bastante distintas, sendo estas dependentes da orientação do grão: uma na forma de agulhas, que aparentemente apresenta direção e inclinação orientada e a outra, de crescimento planar e de menor espessura. Ademais, para os parâmetros aqui estudados, a adição de alumínio parece dificultar a formação de nitretos de ferro;
- Com o tratamento de nitretação a baixas temperaturas de ligas contendo alumínio em solução sólida, pode-se atingir valores de dureza superficial da ordem de 1500 HV_{0,025} nas condições em que a temperatura é suficientemente elevada para a formação de uma camada contínua de precipitados, atribuído a suposta formação de precipitados nanométricos do tipo (Fe, Al)_xN;
- Os resultados de difração de raios X aliados as demais técnicas indicam a formação de uma fase metaestável de fórmula (Fe, Al)_xN que tem sua estrutura e parâmetros de rede semelhante as do nitreto de ferro Fe₄N para teores reduzidos de alumínio em solução sólida e gradativamente assemelha-se mais ao nitreto de alumínio cúbico com a adição de alumínio.
- A formação da fase metaestável (Fe, Al)_xN aqui proposta, dá-se na forma de precipitados nanométricos com tamanhos médios de cristalitos menores para maiores teores de alumínio e temperaturas mais baixas;
- O patamar de 20 at % de nitrogênio no perfil de concentração das amostras com 1 wt % Al sustentam a hipótese de que a fase formada para baixos teores de alumínio assemelha-se ao nitreto de ferro Fe₄N. As amostras com 3 wt % Al, ou maiores teores de alumínio, em solução sólida apresentaram um gradiente de nitrogênio no interior da camada aparentemente igual para as duas morfologias;

- As medições de WDS sustentam a hipótese de que o crescimento das agulhas ocorre em direções preferenciais, após supersaturação da matriz ferrítica, e que a camada com crescimento planar tem seu plano preferencial de crescimento orientado de forma paralela à superfície. Hipótese esta que está de acordo com a precipitação observada em regiões onde a mesma pode ocorrer a partir de duas direções distintas;
- A baixa energia de nucleação de uma fase metaestável não tornou possível, nas condições aqui estudadas, a formação de fases fortemente supersaturadas e com importante aumento de dureza, análogas as observadas nos aços inoxidáveis.
- É possível inferir que para a formação das fases supersaturadas, além da presença de elementos formadores de nitretos/carbonetos, é necessário que fases estáveis ou metaestáveis contendo tais elementos apresentem energia de nucleação suficientemente elevadas para que não venham a promover a precipitação de camadas de compostos.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

No decorrer da elaboração da dissertação verificou-se algumas lacunas a serem preenchidas tanto no que tange ao refinamento de resultados para elucidação de questões pendentes, sendo aqui sugeridas para trabalhos futuros.

Para sanar estas questões são necessários alguns recursos não prontamente disponibilizados, dentre eles destacam-se:

- No intuito de analisar se o crescimento de agulhas está realmente relacionado a orientação dos grãos do substrato é necessário realizar análises por EBSD "*Electron Backscatter Diffraction*" com a qual espera-se que seja possível determinar se tal relação existe, bem como se a formação da camada planar tem alguma direção preferencial;
- Nas amostras nitretadas por 4 h a 400 °C, é importante confirmar se os picos referentes a ferrita, no plano (200), tem origem no feixe que atravessou a camada, ou na presença desta fase na camada. Para isso, é necessário a análise por difração de raios X de incidência rasante, técnica esta que permite controle na profundidade de penetração do feixe, tornando possível análises mais superficiais (com menor penetração do feixe);

- As amostras que não apresentaram crescimento de camada de nitretos na forma de agulhas podem permitir análise por GDOES, uma técnica que conhecidamente tem potencial para identificar nitrogênio nas concentrações de ppm, ajudando a esclarecer a questão da formação ou não de uma solução sólida supersaturada Fe-Al-N e seu grau de supersaturação;
- Realizar medidas adicionais por WDS no intuito de confirmar as tendências aqui apresentadas, buscando demonstrar que este não resulta simplesmente da zona de interação do feixe de elétrons durante as medidas de WDS; e,
- Utilização da técnica de nanodureza, gerando indentações suficientemente pequenas, de tal modo a possibilitar o estudo do perfil de dureza das camadas tratadas e regiões logo abaixo, que em alguns casos podem ou não apresentar endurecimento por solução sólida, dependendo da morfologia de crescimento da camada.

No que tange os parâmetros de tratamento, restaram algumas lacunas na construção do conhecimento que precisam ser esclarecidas como:

- Aumento de tempo e temperatura para verificar se há ocorrência da fase Fe_4N após a fase $(\text{Fe,Al})_x\text{N}$. Estes tratamentos na ordem de 550 °C por 4h ou por 16 h a 450 °C podem demonstrar a evolução da estrutura cristalina estando então em conformidade com demais trabalhos na área encontrados na literatura; e,
- Estudar tratamentos em baixa temperatura para outros elementos formadores de nitretos em ligas ferrosas, com especial interesse para o Cromo, de forma a abranger o entendimento da importância de tais elementos na formação ou não das fases supersaturadas. Ou ainda, a presença de tais elementos em ligas não ferrosas, em especial a base de elementos não formadores de nitreto, como Cu e Ni, também para verificar a viabilidade de formação de fases supersaturadas via tratamento em paraequilíbrio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGARWAL, N. et al. Enhanced fatigue resistance in 316L austenitic stainless steel due to low-temperature paraequilibrium carburization. **Acta Materialia**, v. 55 p. 5572-5580, 2007.
- ALLENSTEIN, A. et al. Improvement of the Cavitation Erosion Resistance for Low-Temperature Plasma Nitrided CA-6NM Martensitic Stainless Steel. **Wear**, v. 309, p. 159-165, 2014.
- BIAN, Y. et al. Aluminum nitride thin film growth and applications for heat dissipation. **Surface & Coatings Technology**, v. 267, p. 65-69, 2015.
- BIGLARI, M. H.; BRAKMAN, C. M.; MITTEMEIJER, E. J. Crystal structure and morphology of AlN precipitating on nitriding of an Fe-2at.% Al alloy. **Philosophical Magazine A**, v. 72, p. 281-1299, 1995.
- BIGLARI, M. et al. On the Internal Nitriding of Deformed and Recrystallized Foils of Fe-2 at. % Al. **Zeitschrift Für Metallkunde - Z. Metallkd**, v. 84, p. 124-131, 1993.
- BLAWERT, C. et al. Nitrogen and Carbon Expanded Austenite Produced by PI^3 . **Surface and Coatings Technology**, v. 136, p. 181-187, 2001.
- BRUNATTO, S., F. Nitretação por plasma de ferro sinterizado, 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). **Universidade Federal de Santa Catarina**, Florianópolis, 1993.
- CHANG, K., M. et al. Effects of Gas Nitriding Pressure on the Formation of Nanocrystalline AlN in Plasma Nitrided Fe-9Al-28Mn-1.8C Alloy. **Surface & Coatings Technology**, v. 254, p. 313-318, 2014.
- CHAPMAN, B. N. Glow discharge process. New York: **John Wiley & Sons**, 1980, p. 406.
- CHAWLA, V.; HOLEC, D.; MAYRHOFER, P., H. The Effect of interlayer composition and thickness on the stabilization of Cubic AlN in AlN/Ti-Al-N superlattices. **Thin Solid Films**, v. 565, p.94-100, 2014
- CHIAVERINI, V. Tecnologia Mecânica: Processos de Fabricação e Tratamento, São Paulo: **McGraw-Hill Ltda.**, v. III, p. 334, 1986.
- CHOUDHARY, R. K.; MISHRA, P.; HUBLI, R., C., Deposition of Rock Salt AlN Coatings By Magnetron Sputtering, **Surface Engineering**, v. 30, p. 535-539, 2014.
- CHRISTIANSEN, T.; SOMERS, M. Controlled dissolution of colossal quantities of nitrogen in stainless steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 37 p. 675-682, 2006.
- CLAUSS, A. R. et al. Crystal structure and morphology of mixed $Cr_{1-x}Al_xN$ nitride precipitates : gaseous nitriding of a Fe-1.5 wt pct Cr-1.5 wt pct Al alloy. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 40A, p.1923-1934, 2009

COLPAERT, H., Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns, IV São Paulo: Ed. **Blucher**, p. 652, 2008.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. Elements of X-ray Diffraction, 2nd ed, London: **AddisonWesley**, p. 569, 1978.

CZERWIEC, T.; RENEVIER, N.; MICHEL, H. Low-temperature plasma-assisted nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 131, p. 267-277, 2000

DALTON, J., C. Thermodynamics of Paraequilibrium Carburization and Nitridation of Stainless Steels, 141 f. Dissertação (Mestrado em Ciências), **Case Western Reserve University**, Cleveland, 2014.

DARKEN, L., S.; SMITH, R., P.; FILER, W. Solubility of Gaseous Nitrogen in Gamma Iron and the Effect of Alloying Constituents - Aluminum Nitride Precipitation. **Journal of Metals, Transactions AIME**, v. 3 p. 1174-1179, 1951.

DONG, H. S-phase surface engineering of Fe-Cr, Co-Cr and Ni-Cr alloys. **International Materials Reviews**, v. 55, p. 65-98, 2013.

GUO, C., KELLY, P. M., Boron Solubility in Fe-Cr-B cast irons, **Materials Science and Engineering A**, v. 352, p. 40-45 2003.

HEUER, A.H. et al. Carburization-Enhanced Passivity of PH13-8 Mo: A Precipitation-Hardened Martensitic Stainless Steel. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 13, n. 12, p. C37-C39, 2010.

HILLER, M.; JONSSON, S., An Assessment of the Al-Fe-N System. **Metall. Trans. A**, Vol. 23, p. 3141-3149, 1992.

HOSMANI, S., S.; SCHACHERL, R., E.; MITTEMEIJER, E., J., Nitriding Behavior of Fe-4wt%V and Fe-2wt%V Alloys. **Acta Materialia**, v. 53, p. 2069-2079, 2005.

HUME-ROTHERY, W. Estrutura das ligas de ferro: introdução elementar. São Paulo: **Blucher**, p. 214, 1968.

HUSSEIN, A. A., Nitriding of aluminum-containing steels, f. 138, Tese (Doctor of Philosophy). **The University of Leeds**, Leeds, 1984.

JUNG, K., S. et al. Nitriding of Ferritic Fe-Cr-Al Alloys. **Surface & Coatings Technology**, v. 204, p. 1942-1946, 2010.

KATTNER U., R., Al-Fe (Aluminum-Iron), Binary Alloy Phase Diagrams, II Ed., Ed. **T.B. Massalski**, Vol. 1, p 147-149, 1990.

KIM, I. W. et al. Stabilization of zinc-blende cubic AlN in AlN/W superlattices. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 19, p. 2069-2073, 2001.

KIM, S, K. et al. Characteristics of martensitic stainless steel nitrided in a low-pressure RF plasma. **Surface and Coatings Technology**, v.163-164, p. 380-385, 2003, Elsevier

KLUG, H. P., ALEXANDER, L. E. X-Ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials, New York: **John Wiley & Sons**, p.923, 1974.

KOU, S., Welding Metallurgy, 2nd ed., New Jersey: **John Wiley & Sons**, p. 446, 2003.

LANGMUIR, I. Oscillations in ionized gases. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 14, p. 627-637, 1928

MEKA, S., R. et al. Unusual nucleation and growth of γ' iron nitride upon nitriding Fe-4.75 at.% Al alloy. **Philosophical Magazine**, v. 92, p. 1083-1105, 2012.

MENTHE, E.; RIE, K., Further investigation of the structure and properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 116, p. 199-204, 1999.

MICHAL, G. M. et al. Carbon supersaturation due to paraequilibrium carburization: Stainless steels with greatly improved mechanical properties. **Acta Materialia**, v. 54, p. 1597-1606, 2006.

MINGOLO, N.; TSCHIPTSCHIN, A., P.; PINEDO, C., E., On the Formation of Expanded Austenite During Plasma Nitriding of an AISI 316L Austenitic Stainless Steel, **Surface & Coatings Technology**, v. 201, p. 4215-4218, 2006.

MITTEMEIJER, E., J. Fundamentals of nitriding and nitrocarburizing. **Steel Heat Treating Fundamentals and Processes**, v. 4, p. 619-646, 2013.

MORADSHAHI, M. et al. Plasma Nitriding of Al Alloys by DC Glow Discharge, **Surface & Coatings Technology**, v. 201, p. 567-574, 2006.

O'BRIEN, J., M., O. Plasma (ion) nitriding of steels In: Heat treating, Ohio: **ASM International** v. 4, p. 944-953, 1991.

OKUBO, S. et al. Formation of Cubic-AlN layer on MgO(100) substrate. **Journal of Crystal Growth**, v. 189/190, p. 452-456, 1998.

OU, K. et al. P. Surface modification of austenitic stainless steel with plasma nitriding for biomedical applications. **Surface & Coatings Technology**, v. 206 p. 1142-1145, 2011.

PAVANATI, H., C., Sinterização de Ferro Puro com Enriquecimento Superficial Simultâneo de Cromo em Descarga Elétrica em Regime Anormal, 190 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). **Universidade Federal de Santa Catarina**, Florianópolis, 2005.

PHARR, G. M; OLIVER, W. C. Measurement of thin film mechanical properties using nanoindentation. **MRS Bulletin**, v. 17 , p. 28-33, 1992

PODGURSKI, H., H.; KNECHTEL, H., E., Nitrogenation of Fe-Al Alloys I: Nucleation and Growth of Aluminum Nitride. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v. 245, p. 1595-1602, 1969.

PORTER, D., A.; EASTERLING, K., E., Phase Transformations in Metals and Alloys, 2nd ed., London, **Chapman & Hall**, p. 510, 1992.

PYE, D. Practical nitriding and ferritic nitrocarburizing. Ohio: **ASM International** p. 256, 2003.

QU, H; MICHAL, G. M; HEUER, A. H. Third generation 0.3C-4.0Mn advanced high strength steels through a dual stabilization heat treatment: austenite stabilization through paraequilibrium carbon partitioning. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 45A, p.2741-2749, 2014.

REED, T. B. Free energy of formation of binary compounds: an atlas of charts for high-temperature chemical calculations. **MIT Press**, p. 81, 1971.

RISSANEN, L. et al. The New Cubic Iron-Nitride Phase FeN Prepared by Reactive Magnetron Sputtering. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 274, p. 74-82, 1998.

SAMUELS, L., E, Mechanical Grinding, Abrasion and Polishing, ASM Handbook - Metallography and Microstructures, Ed. **ASM International**, p. 31-53, 1992.

SCHEUER, C., J., Comportamento Tribológico e Resistência a Corrosão do aço inoxidável Martensítico AISI 420 Cementado por Plasma a Baixa Temperatura, 301 f., Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), **Universidade Federal do Paraná**, Curitiba, 2015.

SCHEUER, C., J.; CARDOSO, R., P.; ZANETTI, F., I.; AMARAL, T., F.; BRUNATTO, S., F., Low-temperature plasma carburizing of AISI 420 martensitic stainless steel: Influence of gas mixture and gas flow rate, **Surface & Coatings Technology**, v. 206, p. 5085-509, 2012.

SCHEUER, C., J.; PEREIRA, R.; AMARAL, T., F.; CARDOSO, R., P.; BRUNATTO, S., F, Low Temperature Plasma Assisted Carburizing of AISI 420 Martensitic Stainless Steel: Influence of Treatment Temperature, In: **20 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Joinville/SC, 2012.

SCHEUER, C., J.; ZANETTI, F., I.; PEREIRA, R.; AMARAL, T., F.; CARDOSO, R., P.; BRUNATTO, S., F, Low Temperature Plasma Assisted Carburizing of AISI 420 Martensitic Stainless Steel: Influence of Treatment Time, In: **20 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Joinville/SC, 2012.

SHI, C. Nano aluminum nitride LED (light-emitting diode) heat dissipation paint and preparation method. **CN103881545**, 2014.

SOUZA, R. M. et al. Structure and properties of low temperature plasma carburized austenitic stainless steels. **Surface & Coatings Technology**, v. 204, p. 1102-1105, 2009.

STEENAERT, J., S. et al. Mechanisms for the Precipitation of AlN on Nitriding of Fe 2 at % Al. **Z. Metallkd**, v. 86, p.700-705, 1995.

SUCHENTRUNK, R. et al. Industrial applications for plasma processes-examples and trends. **Surface and Coatings Technology**, v. 97, p. 1-9, 1997.

SUN, Y; LI, X; BELL T. Structural characteristics of low temperature plasma carburised austenitic stainless steel. **Materials Science and Technology**, v. 15, p. 1171-1178, 1999.

SUZUKI, K. et al. Crystal Structure and Magnetic Properties of the Compound FeN. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 201, p. 11-16, 1993.

CHRISTIANSEN, T.; SOMERS, M. Low temperature gaseous nitriding and carburising of stainless steel. **Surface Engineering**, v. 21, p. 445-455, 2005

TSUJIKAWA, M. et al. Effect of molybdenum and copper on S-phase layer thickness of low-temperature carburized austenitic stainless steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 202 p. 5488-5492, 2008.

WANG, J. et al. Synthesis of cubic aluminum nitride by carbothermal nitridation reaction. **Diamond and Related Materials**, v. 8, p. 1342-1344, 1999.

WRIEDT H., A.; GOKCEN N., A.; NAFZIGER R., H.; Fe-N (Iron-Nitrogen), Binary Alloy Phase Diagrams, II Ed., Ed. **T.B. Massalski**, Vol. 2, p 1728-1730, 1990.

YAKININA, V.,D.; MESHCHERINOVA, T., F. Formation of the nitride case on low-carbon stainless steels. **Metal Science and Heat Treatment**, v. 15, p. 189-192, 1973.

ZANETTI, F., I. Plasma Assisted Nitriding of Tempered and as-quenched AISI420 Martensitic Stainless Steel At Low Temperatures **In: 21º COBEM - Brazilian Congress of Mechanical Engineering**, Natal, RN, 2011.

ZHANG, Z. L; BELL, T. Structure and corrosion resistance of plasma nitrided stainless steel. **Surface Engineering**, v. 1 p. 131-136, 1985.

ZHANG, Z.; LI, X.; DONG, H. Plasma-nitriding and characterization of FeAl40 iron aluminide. **Acta Materialia**, v 86, p. 341-351, 2015

APÊNDICES

APÊNDICE 1 – PREPARAÇÃO DAS LIGAS EXPERIMENTAIS

Neste apêndice será apresentada a preparação e caracterização das ligas utilizadas no estudo, visto que a mesma não é uma liga comercial.

A.1 PREPARAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

A seguir são descritos os procedimentos utilizados para produção das ligas modelo utilizadas neste estudo e a validação destas através de diversas técnicas de caracterização.

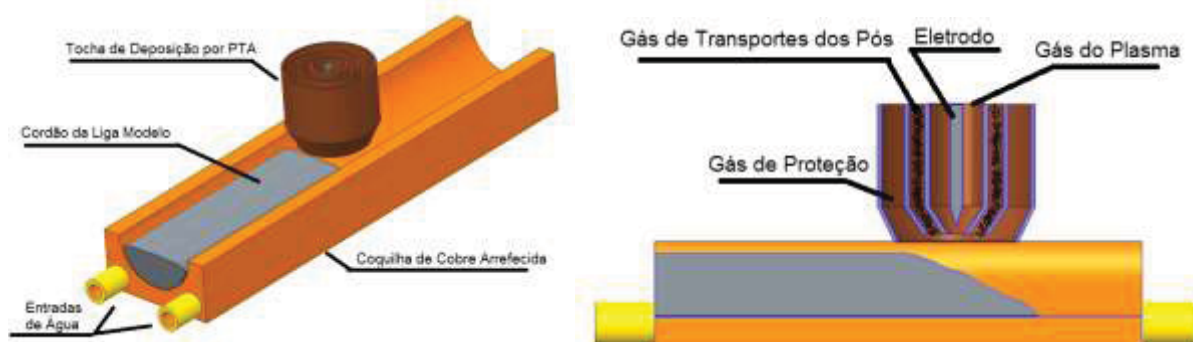
A.1.1 PREPARAÇÃO DOS PÓS

Para obter um substrato com nível controlado de elementos residuais foram utilizados os pós de ferro e alumínio de alta pureza. Os pós utilizados foram primeiramente classificados quanto a granulometria, sendo esta entre 70 μm e 150 μm , para favorecer a sua escoabilidade. Em seguida, foram pesados em uma balança com precisão de 0,001 g e misturados por 1 h, em misturador em forma de "Y", com 44 rotações por minuto, procedimento este semelhante ao adotado por Brunatto (1993). Após misturados, os pós foram secados em estufa com circulador de ar pelo período de 24 h a 100 °C, de modo a eliminar a umidade e com isso reduzir porosidade e inclusões no processo de deposição.

A.1.2 DEPOSIÇÃO POR PTA

Buscou-se produzir as ligas experimentais utilizando este processo com alimentação do pó previamente preparado. Buscando eliminar possível contaminação ou diluição das ligas experimentais, fabricou-se um molde de cobre, com as dimensões de 25x25x150 mm, com uma cavidade semicircular de 20 mm de diâmetro, com canais para circulação de água para arrefecimento, conforme pode ser observado na FIGURA 40.

FIGURA 40 – DESENHO ESQUEMÁTICO DO MOLDE DURANTE A DEPOSIÇÃO/ FABRICAÇÃO DAS LIGAS.



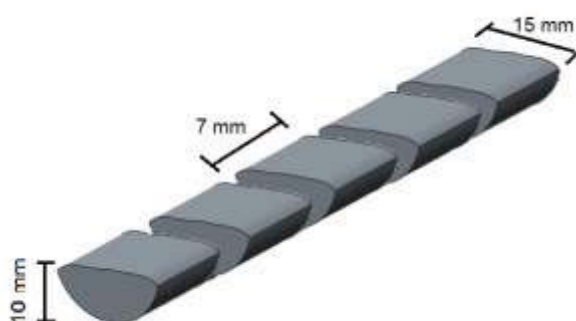
NOTA: Figura apresentando o desenho esquemático do molde de cobre arrefecido para deposição das ligas modelo.

Utilizou-se Argônio para o gás de transporte e de proteção, por tratar-se de um gás inerte. Assim, espera-se que este não venha a contaminar a amostra. Um valor de corrente de 120 A foi selecionado para garantir a adequada fusão e dissolução dos diferentes pós depositados.

A.1.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS A PARTIR DAS BARRAS DEPOSITADAS

Os cordões/barras foram mantidos em forno a vácuo, na temperatura de 1000 °C por 10 h, com o objetivo de homogeneizar possíveis regiões com acúmulo de alumínio. Após o resfriamento em forno, as barras foram seccionadas transversalmente ao sentido de deposição a cada 7 mm, conforme pode ser observado esquematicamente na FIGURA 41. As faces cortadas foram então preparadas por procedimento semelhante ao descrito na seção 3.2.1.

FIGURA 41 – DESENHO ESQUEMÁTICO DOS CORTES DAS AMOSTRAS A PARTIR DO CORDÃO.



NOTA: Figura apresentando o formato final das ligas modelo depositadas e posição dos cortes.

A.1.4 VALIDAÇÃO DAS AMOSTRAS

Como as amostras não foram fornecidas com certificado de composição como ocorre nos casos em que o substrato é oriundo de uma barra comercial foi necessário fazer a validação e controle das amostras para garantir que a variável a ser estudada, neste caso o teor de alumínio em solução sólida, encontra-se dentro do esperado.

A.1.4.1 Metalografia

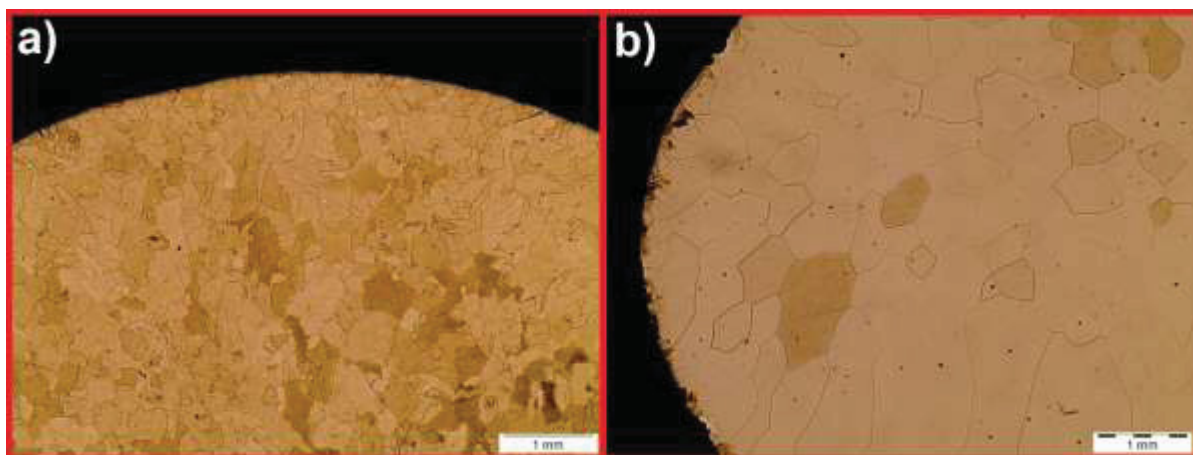
A metalografia foi feita tanto transversalmente quanto longitudinalmente para verificar os efeitos do resfriamento característico do processo de deposição

A.1.4.1.1 Análise da Seção Transversal

Conforme pode ser observado na FIGURA 42 (a) a amostra sem alumínio em solução sólida apresenta uma microestrutura de grãos aproximadamente equiaxiais, distribuídos de forma aleatória e com tamanho de médio de 60 μm . Foram identificados também alguns poros no interior das amostras, estes possivelmente advindos do processo de deposição.

As amostras que continham alumínio em solução sólida apresentaram tamanho de grão significativamente maior, na ordem de 600 μm (FIGURA 42 (b)). Isto deve-se ao fato de que, conforme visto no diagrama de equilíbrio apresentado na FIGURA 2, o alumínio é um elemento com características ferritizantes, suprimindo a formação do campo austenítico. Desta forma não há transformação de fase durante o resfriamento. Os grãos na parte superior da amostra são aproximadamente equiaxiais, enquanto os da parte inferior (que esteve em contato com o molde de cobre) apresentam-se de forma alongada. Assim como verificado no caso das amostras sem alumínio, também observou-se a presença de poros.

FIGURA 42 – MICROGRAFIA ÓPTICA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DA AMOSTRA DE a) FERRO PURO (0 wt % Al) E b) COM 10 wt % Al, AMBAS APÓS HOMOGENEIZAÇÃO.



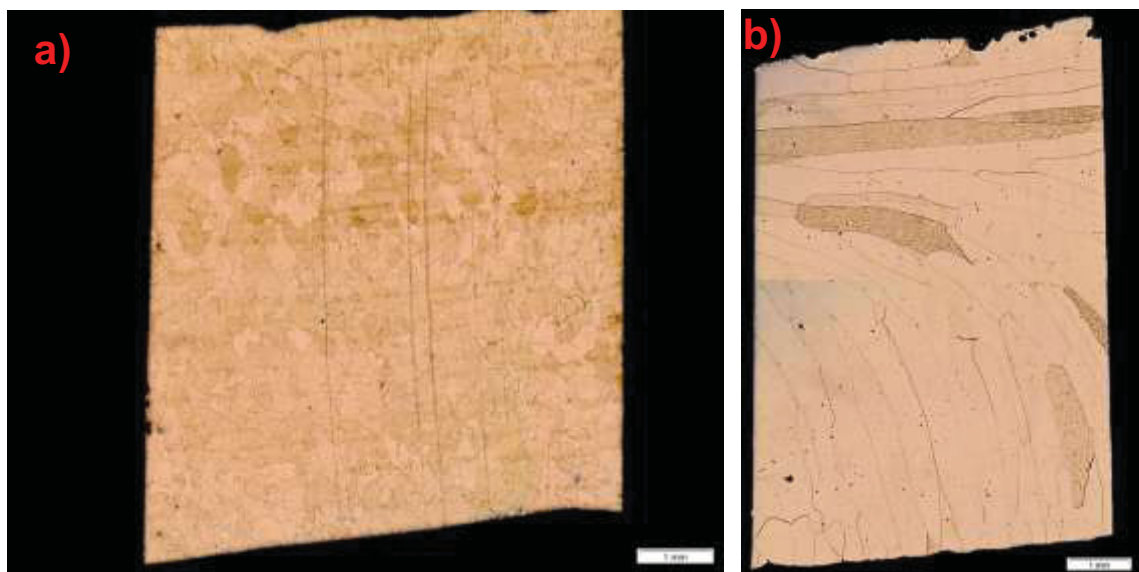
NOTA: Figura apresentando seção transversal das amostras antes do tratamento, destaque para a diferença de tamanhos de grãos entre a amostra de a) ferro puro e b) amostra com 10 wt % Al.

A.1.4.1.2 Análise da Seção Longitudinal

A microestrutura observada de forma longitudinal a deposição é apresentada na FIGURA 43, e revela a orientação do crescimento de grãos em função do deslocamento da tocha de deposição por PTA.

Na FIGURA 43 (b) é possível observar duas regiões distintas: na parte superior, o crescimento promovido pelo resfriamento advindo dos gases de proteção e arraste do pó e do cordão previamente solidificado, fazendo com que os grãos crescessem na direção horizontal; e, na região inferior, os grãos que perderam calor para o molde de cobre, cresceram de forma a seguir o fluxo de calor, provavelmente de acordo com a direção preferencial $\langle 100 \rangle$ conforme Kou (2003). Os grãos de tonalidade diferentes tratam-se de grãos apenas com orientações cristalográficas diferentes, conforme demonstrado por (COLPAERT, 2008).

FIGURA 43 – MICROGRAFIA ÓPTICA DA SEÇÃO LONGITUDINAL DA AMOSTRA DE a) FERRO PURO (0 wt % Al) E b) COM 10 wt % Al, AMBAS APÓS HOMOGENEIZAÇÃO.



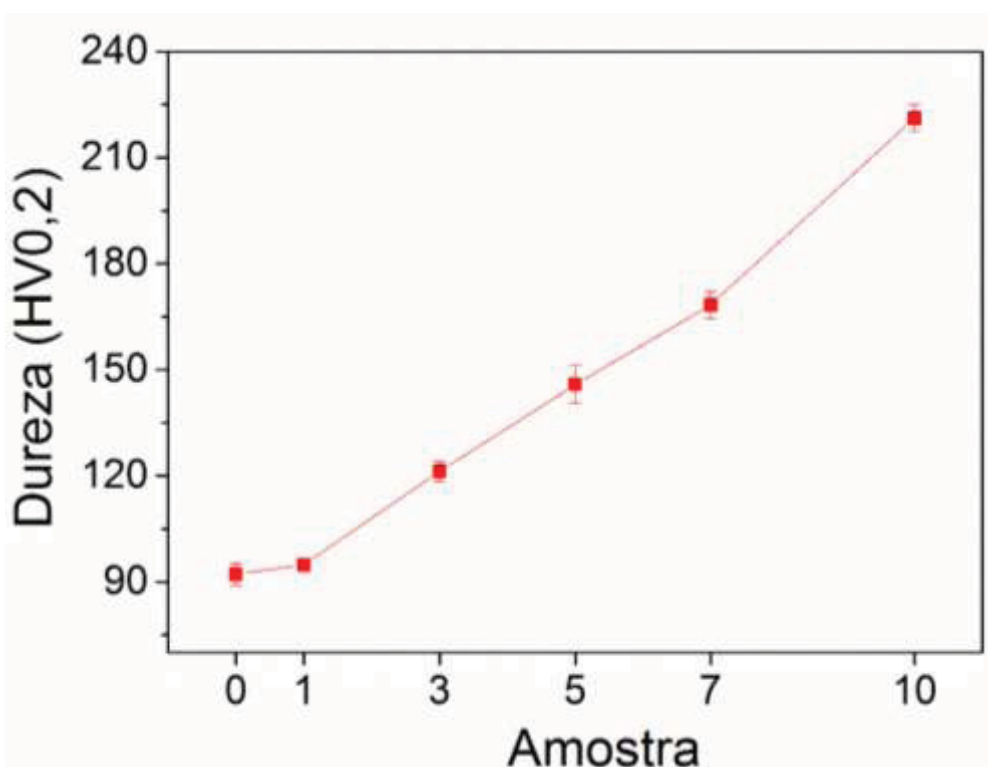
NOTA: Figura apresentando seção longitudinal das amostras antes do tratamento, destaque para a diferença de tamanhos de grãos entre a amostra de a) ferro puro e b) amostra com 10 wt % Al e para o alinhamento segundo a direção de extração de calor.

A.1.4.2 Medidas de Dureza

Conforme esperado, devido ao endurecimento por solução sólida, ocorreu o aumento da dureza em função do teor de alumínio adicionado. Estes valores de dureza são importantes, pois servirão como referência para verificar a repetibilidade de propriedades das amostras que serão tratadas.

É possível observar na FIGURA 45 que há um aumento de cerca de 10 HV_{0,2} para cada 2 wt % de adição de Al, tornando mais segura a verificação do teor de alumínio das amostras que serão tratadas. As amostras 0 wt % Al e 1 wt % Al apresentam diferença menor na microdureza, todavia estas amostras são facilmente diferenciadas devido a grande diferença no tamanho de grãos.

FIGURA 44 – DUREZA DE SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS APÓS A HOMOGENEIZAÇÃO.

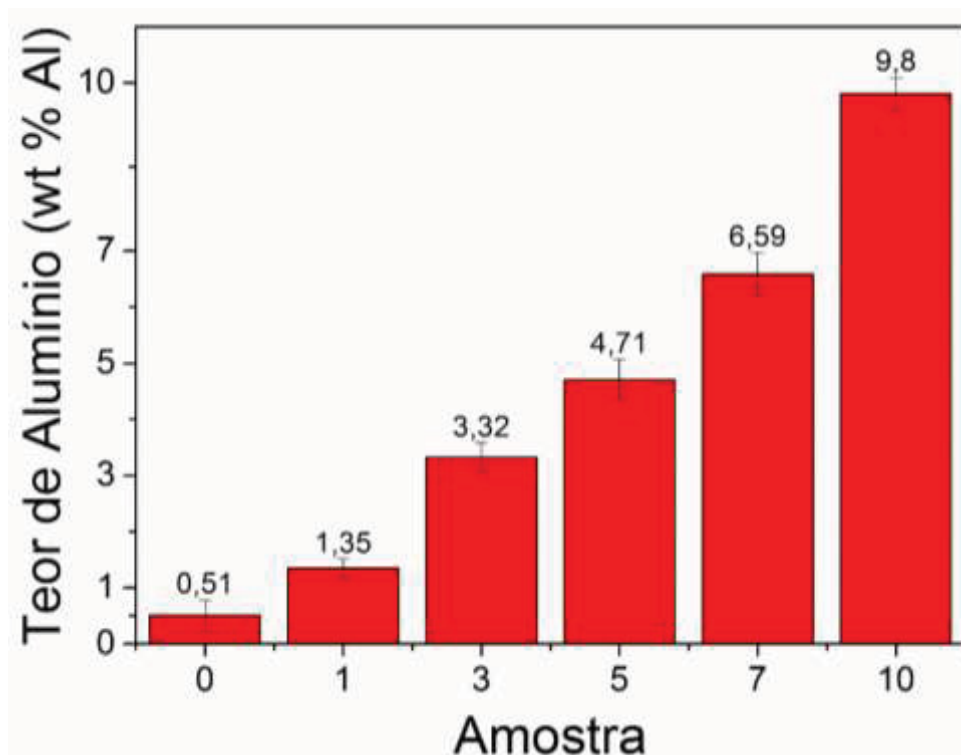


NOTA: Figura apresentando o aumento na dureza das ligas Fe-Al em função do teor de alumínio, no eixo da abcissa o número da amostra é referente ao teor de alumínio esperado em solução sólida.

A.1.4.3 Fluorescência de Raios X

Na FIGURA 46, que sintetiza os dados apresentados na TABELA 3, é possível observar que não há sobreposição nos teores de alumínio. Esta informação é de grande importância, visto que este, o teor de alumínio, será uma das principais variáveis a ser estudada.

FIGURA 45 – TEOR DE ALUMÍNIO MEDIDO NA FLUORESCÊNCIA.



NOTA: Figura apresentando o teor de alumínio esperado (Amostra) e o teor efetivamente medido por fluorescência em wt % Al. Médias encontradas indicadas em destaque.

Outra informação importante que pode ser abstraída é a diferença entre o teor de alumínio esperado e medido que apresentou ligeiro desvio, com atenção especial as amostras supostamente sem alumínio em solução sólida (0 wt % Al), todavia não foi observado diferença na morfologia e nem na dureza de superfície desta amostra condizente com o teor de alumínio apresentado (chegando a apresentar até 0,9 wt % Al). Uma possível explicação, segundo manual do fabricante, é de que o erro apresentado pela medida de fluorescência é maior para elementos presentes de forma minoritária na liga.

TABELA 3 – VALORES ESTATÍSTICOS DAS MEDIÇÕES DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.

Amostra	Média	σ Média	Mediana	Máximo	Mínimo
0	0,5	0,3	0,5	0,9	0,0
1	1,3	0,2	1,3	1,8	1,1
3	3,3	0,3	3,2	3,9	3,0
5	4,7	0,4	4,9	5,3	4,2
7	6,6	0,4	6,5	7,4	6,1
10	9,8	0,3	9,8	10,5	9,3

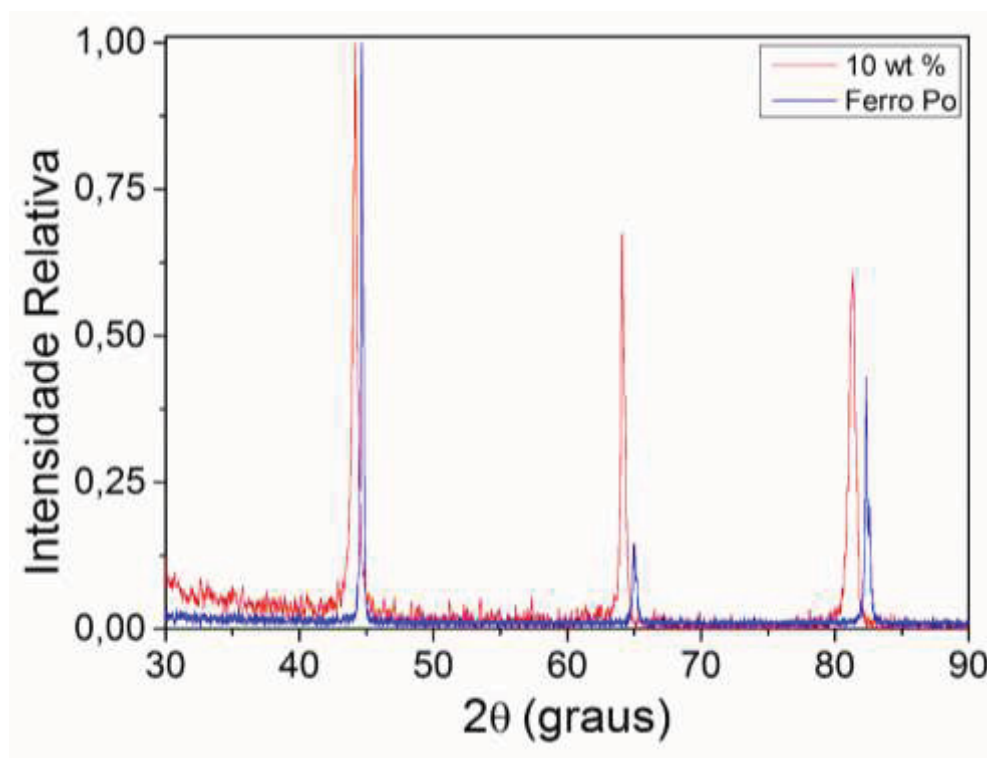
A.1.4.5 Difração de Raios X

A difração de raios X foi utilizada no intuito de verificar se o alumínio permaneceu em solução sólida após as etapas de deposição e solubilização no forno, comparar as posições de picos antes e depois dos tratamentos de nitretação e obtenção do alargamento instrumental, necessário para o cálculo do tamanho de cristalitos, parâmetros estes que já foram utilizados e abordados de forma mais sucinta na seção de resultados e discussões.

O primeiro aspecto verificado foi a presença apenas de picos de ferrita, indicando que não houve precipitação de nenhuma fase rica em alumínio, ademais nos difratogramas com alumínio acima de 1 % em peso é possível identificar três picos de intensidades distintas daquelas esperadas para pós de aços ferríticos, tal disparidade deve-se ao fato de que as amostras além de pouco cristalinas apresentaram um crescimento de grão orientado de acordo com a direção de deposição, o que já era esperado após a análise metalográfica.

Na FIGURA 46 a grande diferença de intensidade entre os picos do difratograma de uma das amostras com 10 wt % de alumínio em peso e um de ferro em pó, que pode ser considerado como um material ricamente policristalino, revela a orientação preferencial comentada anteriormente.

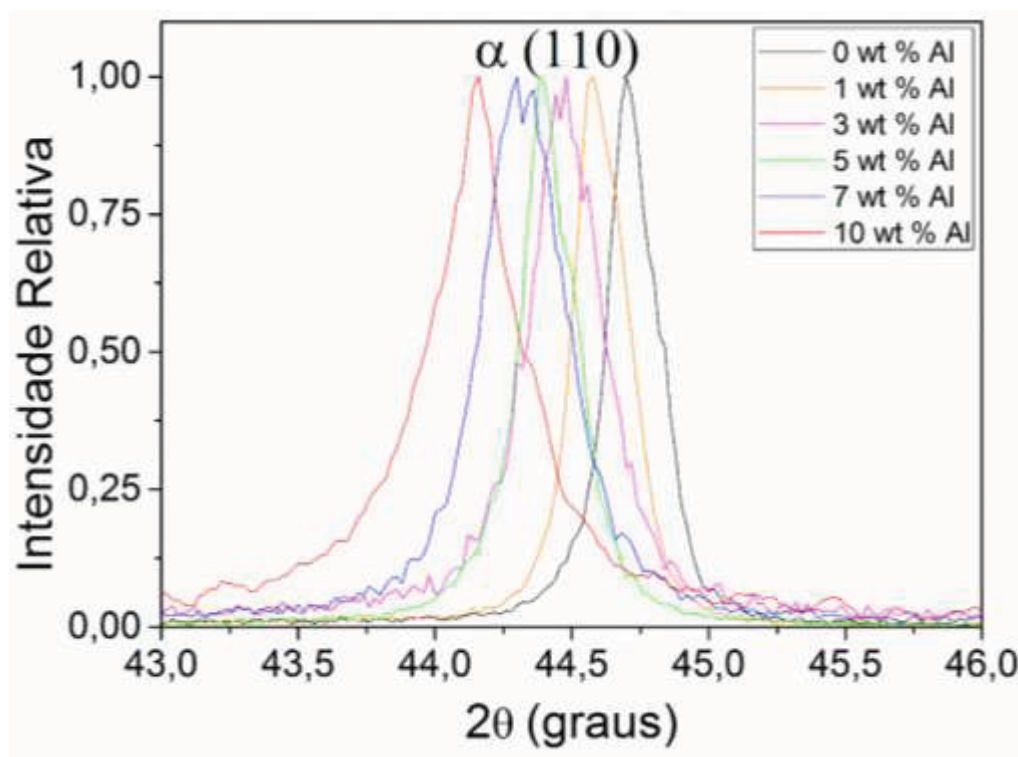
FIGURA 46 – DIFRATOGRAMAS DA AMOSTRA COM 10 wt % DE ALUMÍNIO EM SOLUÇÃO SÓLIDA APÓS HOMOGENEIZAÇÃO E, REALIZADO NO MESMO EQUIPAMENTO E CONDIÇÕES, DE FERRO EM PÓ.



NOTA: Figura apresentando diferença entre as intensidades relativas dos picos das amostras com alumínio em solução com uma amostra de ferro em pó, indicando a forte orientação cristalográfica das amostras.

Outro aspecto que pode ser observado com maior nitidez através de um detalhe entre os ângulos de 43 ° e 46 ° apresentado na FIGURA 47 é o aumento do parâmetro de rede da estrutura cristalina provocada pela adição do Alumínio em solução sólida em função do seu maior raio atômico.

FIGURA 47 – DIFRATOGRAMAS DE AMOSTRAS COM DIVERSOS TEORES DE ALUMÍNIO EM SOLUÇÃO SÓLIDA.



NOTA: Figura apresentando através de difração de raios X a expansão do parâmetro de rede em função do teor de alumínio.

A TABELA 4 expressa os valores calculados dos parâmetros de rede em função do ângulo de difração de acordo com o teor de Alumínio na amostra. Apesar da supressão de alguns picos, devido à forte orientação do crescimento de grãos, pode-se concluir por meio de cálculo de parâmetro de rede iguais para diferentes planos de difração, que a rede cristalina se manteve cúbica.

TABELA 4 – PARÂMETROS DE REDE EM FUNÇÃO DO TEOR DE ALUMÍNIO NA AMOSTRA

Amostra	Plano (110)		Plano (200)		Plano (211)	
	2θ (Graus)	d (Å)	2θ (Graus)	d (Å)	2θ (Graus)	d (Å)
0	44,70	2,865	65,02	2,867	82,38	2,865
1	44,58	2,872	x	x	82,20	2,870
3	44,48	2,878	64,62	2,882	82,00	2,876
5	44,38	2,884	x	x	81,84	2,881
7	44,32	2,888	64,40	2,891	81,52	2,890
10	44,14	2,899	64,14	2,902	81,32	2,896

APÊNDICE 2 – COMPILADO DE RESULTADOS DE DUREZA DE SUPERFÍCIE E DIFRAÇÃO DE RAIOS X

FIGURA 48 – DESENVOLVIMENTO DA DUREZA DE SUPERFÍCIE DE ACORDO COM A VARIAÇÃO DO TEOR DE ALUMÍNIO

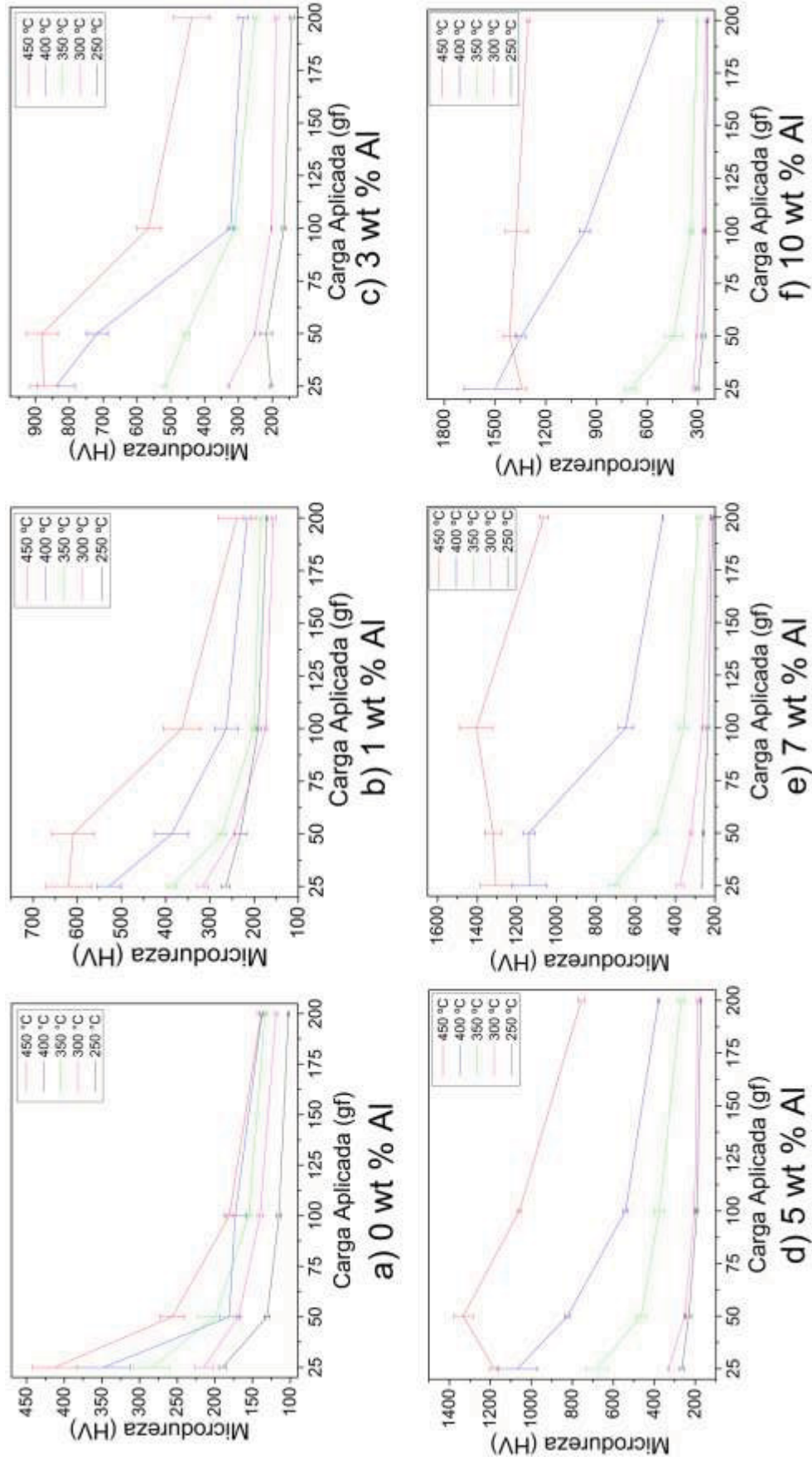
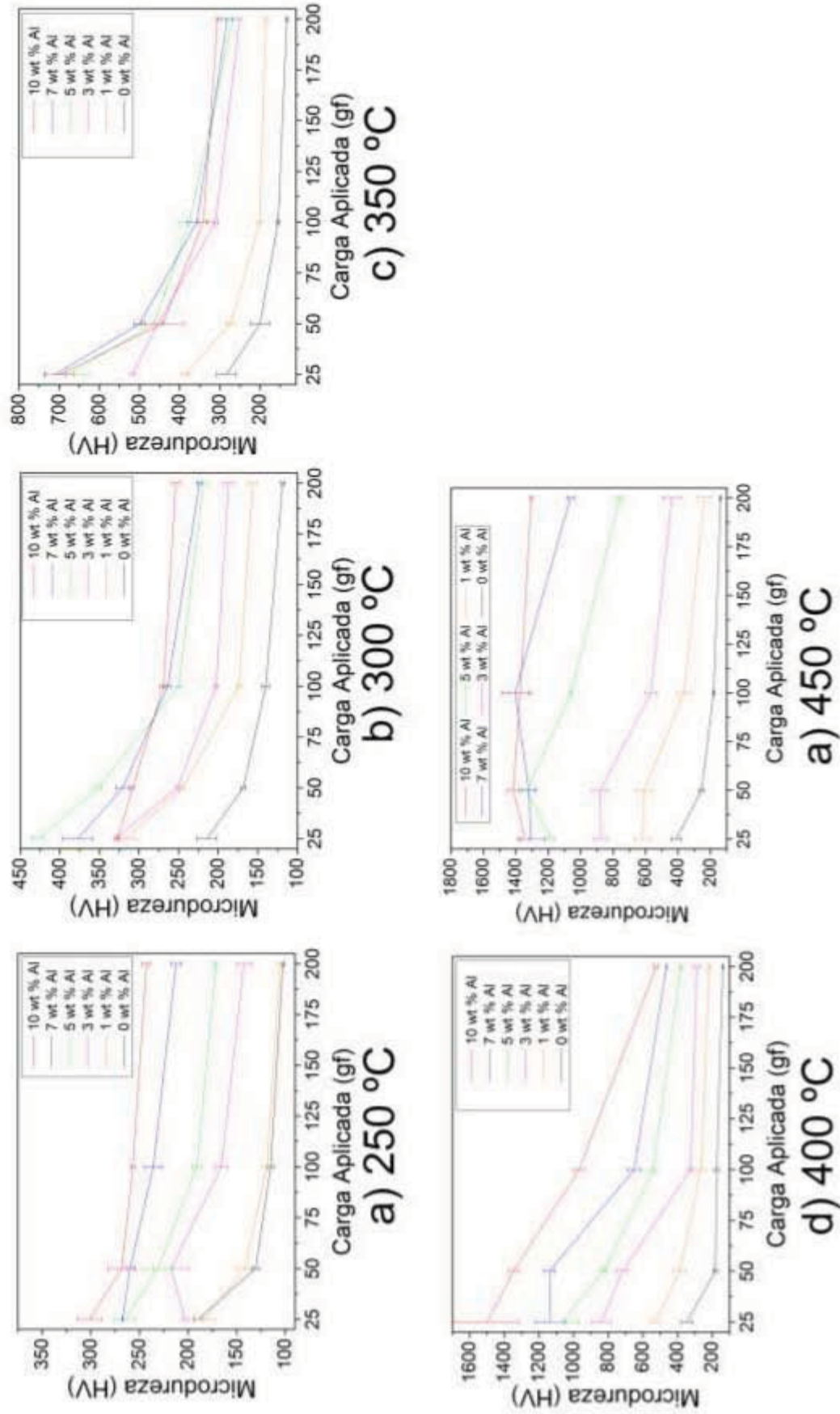


FIGURA 49 – DESENVOLVIMENTO DA DUREZA DE SUPERFÍCIE DE ACORDO COM A VARIAÇÃO DA TEMPERATURA



a) 450 °C

b) 300 °C

c) 350 °C

d) 400 °C

FIGURA 50 – DESENVOLVIMENTO DAS FASES DE ACORDO COM A VARIAÇÃO DO TEOR DE ALUMÍNIO.

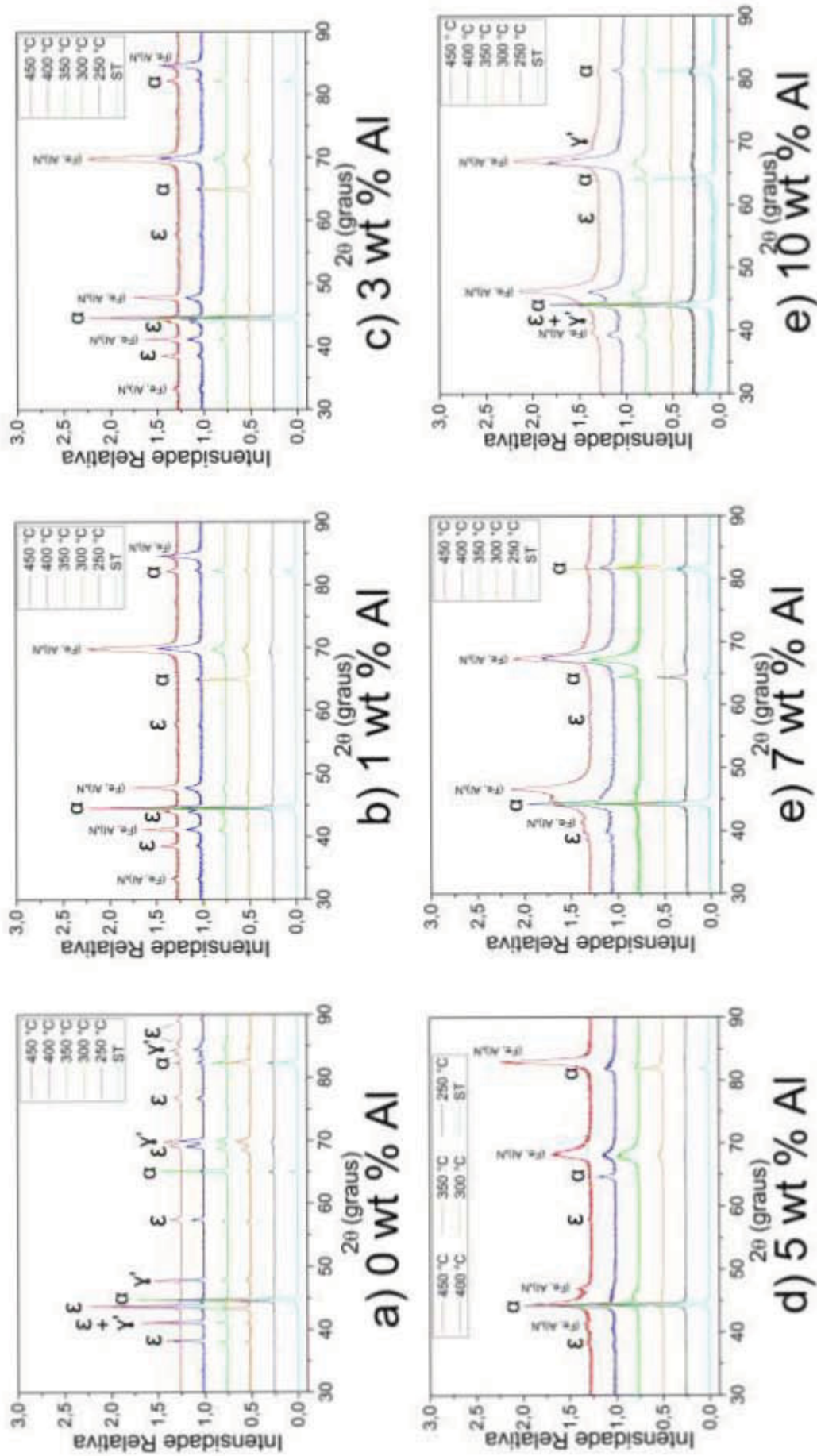


FIGURA 51 – DESENVOLVIMENTO DAS FASES DE ACORDO COM A VARIAÇÃO DA TEMPERATURA.

